



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Off nl ungsschrift**
10 **DE 101 18 814 A 1**

51 Int. Cl.7:
C 07 C 57/05

21 Aktenzeichen: 101 18 814.5
22 Anmeldetag: 17. 4. 2001
43 Offenlegungstag: 24. 10. 2002

DE 101 18 814 A 1

71 Anmelder: BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE	72 Erfinder: Borgmeier, Frieder, Dr., 68163 Mannheim, DE; Petzoldt, Jochen, Dr., 68163 Mannheim, DE; Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE; Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE
---	--

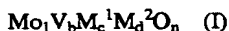
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in einer Reaktionszone
- 57 Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in einer Reaktionszone, wobei die katalytisch aktive Masse ein Multimetalloxid ist, das die Elemente Mo, V, Te und/oder Sb enthält und eine spezifische Struktur aufweist.

DE 101 18 814 A 1

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an wenigstens einer sich in einer Reaktionszone A befindlichen

5 Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie I,



mit

10 $\text{M}^1 = \text{Te}$ und/oder Sb ,

$\text{M}^2 =$ wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,

$b = 0,01$ bis 1 ,

$c = > 0$ bis 1 , vorzugsweise $0,01$ bis 1 ,

15 $d = > 0$ bis 1 , vorzugsweise $0,01$ bis 1 und

$n =$ eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird.

[0002] Multimetalloxidaktivmassen, die eine der allgemeinen Formel (I) entsprechende Stöchiometrie aufweisen, sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 608838, EP-A 529 853, JP-A 7-232 071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, 20 EP-A 767 164, Catalysis Today 49 (1999), S. 141-153, EP-A 962 253, Applied Catalysis A: General 194 bis 195 (2000), S. 479 bis 485, JP-A 11/169716, EP-A 895 809, DE-A 198 35 247, DE-A 100 29 338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO-99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745 und die ältere Anmeldung DE-A 100 46 672.

25 [0003] Im zitierten Stand der Technik werden die Multimetalloxidaktivmassen (I) primär als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation und/oder Gasphasenammonoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Nitrilen (z. B. Propan \rightarrow Acrylsäure) empfohlen.

[0004] Aus dem gewürdigten Stand der Technik ist gleichfalls bekannt, daß Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) in Gestalt zweier voneinander verschiedener kristalliner Phasen vorkommen, die häufig als i-Phase und als k-Phase bezeichnet werden (vgl. z. B. JP-A 11-43314, DE-A 198 35 247 und DE-A 100 46 672). Jüngste Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß das Röntgendiffraktogramm beider Phasen den intensitätsstärksten Beugungsreflex bei der Scheitelpunktlage $2\theta = 22,2 \pm 0,4^\circ$ aufweist. Darüber hinaus enthält das Röntgendiffraktogramm der i-Phase im Unterschied zur k-Phase keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\theta = 27,3 \pm 0,4^\circ$, wohingegen das Röntgendiffraktogramm der k-Phase im Unterschied zur i-Phase keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$ enthält. Beide Phasen weisen zusätzlich einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage $2\theta = 28,2 \pm 0,4^\circ$ auf. Die JP-A 11-343262 und die JP-A 11-343261 empfehlen Multimetalloxidaktivmassen (I) die die Struktur der k-Phase aufweisen als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Acrolein mit molekularem Sauerstoff zu Acrylsäure.

[0005] Die JP-A 7-53448 empfiehlt Multimetalloxidaktivmassen der Stöchiometrie (I) ganz allgemein als für ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an in einer Reaktionszone befindlichen Katalysatoren geeignete Aktivmassen. Dabei kann das zu oxidierende Propen auch gewisse Anteile an Propan enthalten. Gemäß der Lehre der JP-A 7-53448 sind diejenigen Multimetalloxidaktivmassen (I) bevorzugt, die die Struktur der k-Phase aufweisen. Sie werden auch in den Ausführungsbeispielen der JP-A 7-53448 verwendet. Nachteilig an diesen Multimetalloxidaktivmassen ist jedoch, daß ihre Aktivität bezüglich einer gasphasenkatalytischen Oxidation von Propen zu Acrylsäure in einer Reaktionszone nicht zu befriedigen vermag.

45 [0006] Die WO 00/29105 empfiehlt Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) unter anderem ebenfalls als Katalysatoren für eine gasphasenkatalytische Oxidation von C_2 - bis C_8 -Alkenen. Als mögliche Rohstoffe zieht die WO 00/29105 dabei auch Propan/Propen-Gemische in Betracht. Gemäß der Lehre der WO 00/29105 sind Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) für den vorgenannten Zweck jedoch dann wenig geeignet, wenn sie eine kristalline Struktur aufweisen, deren Röntgendiffraktogramm aus Beugungsreflexen mit geringen Halbwertsbreiten besteht. Eine befriedigende katalytische Aktivität weisen gemäß der WO 00/29105 vielmehr lediglich solche Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) auf, denen es an einer Nahordnung mangelt.

[0007] Die generelle Verwendbarkeit von Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Olefinen mit molekularem Sauerstoff wird auch in den Schriften WO 99/03825, JP-A 11-42434, JP-A 10-310539, JP-A 11-57479 und JP-A 10-28862 angesprochen. In keinem der Ausführungsbeispiele wird jedoch eine Olefinoxidation ausgeführt.

55 [0008] Aus der JP-A 8-57319 ist bekannt, daß Mo und/oder V enthaltende Multimetalloxidaktivmassen durch Behandlung mit Säure aktiviert werden können.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand demgegenüber darin, ein Verfahren zur Herstellung von 60 Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an wenigstens einer sich in einer Reaktionszone A befindlichen Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie (I) zur Verfügung zu stellen, dessen Selektivität der Acrylsäurebildung einerseits derjenigen der JP-A 7-53448 unter Verwendung von Multimetalloxidaktivmassen (I) mit k-Phasen Struktur in etwa entspricht, das jedoch andererseits Multimetalloxidaktivmassen (I) mit einer wesentlich höheren Aktivität verwendet.

65 [0010] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an wenigstens einer sich in einer Reaktionszone A befindlichen Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie (I) gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Röntgendiffraktogramm der wenigstens einen Multimetalloxidaktivmasse (I) Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte

DE 101 18 814 A 1

bei den Beugungswinkeln (2Θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen, wobei

- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
- die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.

[0011] D. h., die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) müssen einen signifikanten Anteil an i-Phase enthalten. In der Regel wird der i-Phasen Anteil beim erfindungsgemäßen Verfahren, bezogen auf das Gewicht der zu verwendenden Multimetalloxidaktivmasse (I), wenigstens 75 Gew.-% betragen. Erfindungsgemäße Verfahren sind demnach auch solche, bei denen der Anteil der i-Phase am Gewicht der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmasse (I) wenigstens 80 Gew.-%, oder wenigstens 85 Gew.-%, oder wenigstens 90 Gew.-%, oder wenigstens 95 Gew.-% beträgt. Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Multimetalloxidaktivmassen (I) eingesetzt, die ausschließlich aus i-Phase bestehen.

[0012] Ein gewisses Maß für den i-Phasen Anteil in einer Multimetalloxidaktivmassen (I) ist das Intensitätsverhältnis R. Erfindungsgemäß bevorzugt gilt $0,67 \leq R \leq 0,75$ und ganz besonders bevorzugt gilt $R = 0,70$ bis $0,75$ bzw. $R = 0,72$.

[0013] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Multimetalloxidaktivmassen (I) mit $M^1 = \text{Te}$. Ferner sind für das erfindungsgemäße Verfahren solche Multimetalloxidaktivmassen (I) günstig, bei denen $M^2 = \text{Mb, Ta, W}$ und/oder Titan ist. Vorzugsweise ist $M^2 = \text{Nb}$. Der stöchiometrische Koeffizient b der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) beträgt mit Vorteil 0,1 bis 0,6. In entsprechender Weise beläuft sich der Vorzugsbereich für den stöchiometrischen Koeffizienten c auf 0,01 bis 1 bzw. auf 0,05 bis 0,4 und günstige Werte für d betragen 0,01 bis 1 bzw. 0,1 bis 0,6. Besonders günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen (I) sind solche, bei denen die stöchiometrischen Koeffizienten b, c und d simultan in den vorgenannten Vorzugsbereichen liegen. Weitere erfindungsgemäß geeignete Stöchiometrien sind jene, die in den Schriften des eingangs zitierten Standes der Technik, insbesondere in der JP-A 7-53448, offenbart sind.

[0014] Ein gezieltes Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I), in denen der i-Phasen Anteil dominiert, offenbaren z. B. die Schriften JP-A 11-43314 und die ältere Anmeldung DE-A 100 46 672, in welchen die relevanten Multimetalloxidaktivmassen (I) als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen sowie als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure empfohlen werden.

[0015] Danach wird in an sich bekannter, in den meisten zitierten Schriften des Standes der Technik offenbarter, Weise (z. B. auch so wie in der älteren Anmeldung DE-A 100 33 121 beschrieben) zunächst eine Multimetalloxidaktivmasse der Stöchiometrie (I) erzeugt, die ein Gemisch aus i-Phase und anderen Phasen (z. B. k-Phase) ist. In diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase z. B. dadurch erhöht werden, daß man die anderen Phasen, z. B. die k-Phase, unter dem Mikroskop ausliest, oder die Multimetalloxidaktivmasse mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z. B. wäßrige Lösungen organischer Säuren (z. B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganischer Säuren (z. B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I).

[0016] In weniger systematischer Weise sind erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen (I) durch die in der DE-A 198 35 247 publizierte Herstellweise zugänglich. Danach wird von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als auch unter inerte Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z. B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerte Atmosphäre, d. h., z. B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durchgeführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck erfolgen.

[0017] Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre, kann diese sowohl stehen als auch fließen. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.

[0018] Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C. Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zunächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

[0019] Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen im Rahmen der Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermischen Behandlung) unterworfen.

[0020] Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen

Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen Mischung und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühtrocknenden wäßrigen

5 Masse um eine wäßrige Lösung handelt.

[0021] Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet

10 oder ausschließlich verwendet werden.

[0022] Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z. B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

[0023] Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z. B. Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid (V_2O_5), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid (VCl_4) und Vanadinoxyhalogenide wie $VOCl_3$. Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

[0024] Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie $TeCl_2$, aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure H_6TeO_6 .

[0025] Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide wie $SbCl_3$, Antimonoxide wie Antimontrioxid (Sb_2O_3), Antimonsäuren wie $HSb(OH)_6$, aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat (SbO_2) $_2$ SO $_4$.

20 [0026] Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie Niobpentoxid (Nb_2O_5), Nioboxidhalogenide wie $NbOCl_3$, Niobhalogenide wie $NbCl_5$, aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Betracht.

25 [0027] Bezüglich aller anderen möglichen Elemente M^2 kommen als erfindungsgemäß geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

30 [0028] Ferner kommen als Ausgangsverbindungen für die Erstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213–218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

35 [0029] Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B. solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

40 [0030] Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) können als solche [z. B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

[0031] Die Formung zu Formkörpern kann z. B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der älteren Anmeldung DE-A 100 51 419 beschrieben wird.

45 [0032] Die für die erfindungsgemäß einzusetzenden Multimetalloxidaktivmassen (I) zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D. h., sie greifen in den Ablauf der katalytischen Gasphasenoxidation des Propens zu Acrylsäure, die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

[0033] Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, 1 Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

50 [0034] Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgetragenen Aktivmassenschale bedingt.

55 [0035] Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200 μm , oft im Bereich von 20 bis 100 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

[0036] Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein, Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen ≤ 1 Vol.-%).

[0037] Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000 μm . Sie kann aber auch 50 bis 700 μm , 100 bis 600 μm oder 150 bis 400 μm betragen.

60 Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 500 μm , 100 bis 500 μm oder 150 bis 300 μm .

65 [0038] Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm \times 3 mm \times 4 mm oder von 5 mm \times 3 mm \times 2 mm (Außendurchmesser \times Länge \times Innendurchmesser).

DE 101 18 814 A 1

[0039] Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man aktive Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufbringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc.

[0040] Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 µm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50% der Gesamtzahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 µm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 10% beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längsausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

D (µm)	1	1,5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80,5	76,3	67,1	53,4	41,6	31,7	23	13,1	10,8	7,7	4
y	19,5	23,7	32,9	46,6	58,4	68,3	77	86,9	89,2	92,3	96

D (µm)	48	64	96	128
x	2,1	2	0	0
y	97,9	98	100	100

[0041] Dabei sind:

D = Durchmesser des Korns,

x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $\geq D$ ist und

y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser $< D$ ist.

[0042] Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in der DE-A 29 09 671, sowie der in der DE-A 100 51 419 offenbarten Verfahrensprinzips. D. h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel $\geq 0^\circ$ und $\leq 90^\circ$, meist $\geq 30^\circ$ und $\leq 90^\circ$; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittellachse gegen die Horizontale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen 1 entspricht zweckmäßig einer Düse (z. B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z. B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkörper nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder- oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

[0043] Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen, wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und simultan zugeführt.

[0044] Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie N_2 oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Beschichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

[0045] Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 29 09 671 und in der DE-A 100 51 419.

[0046] Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig $150^\circ C$) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

- [0047] Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccharide und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.
- [0048] Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlenden aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.
- [0049] Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden.
- [0050] Als eine solche feinteilige Vorläufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.
- [0051] Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorläufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.
- [0052] Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetalloxidaktivmassen (I) auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetalloxidaktivmasse (I), als auch von feinteiliger Vorläufermasse einer Multimetalloxidaktivmasse (I) erfolgen.
- [0053] Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längsausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm × 3 mm × 4 mm oder von 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser).
- [0054] Selbstredend kommen für das erfindungsgemäße Verfahren für die Geometrie der zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch all jene der DE-A 101 01 695 in Betracht.
- [0055] Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) ein Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf Cu-K α -Strahlung), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2θ) $22,2 \pm 0,4^\circ$ (h), $27,3 \pm 0,4^\circ$ (i) und $28,2 \pm 0,4^\circ$ (k) liegen, wobei
- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens $0,5^\circ$ aufweist,
 - die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Bezeichnung $0,65 \leq R \leq 0,85$ erfüllen, in der R das durch die Formel
- $$R = P_i / (P_i + P_k)$$
- definierte Intensitätsverhältnis ist, und
- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils $\leq 1^\circ$ beträgt.
- [0056] Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 198 35 247, sowie die in der DE-A 100 51 419 und DE-A 100 46 672 niedergelegte Definition.
- [0057] D. h., bezeichnet A^1 den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet B^1 in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur 2θ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweisende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt A^1 und B^2 in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt A^1 und bezeichnet C^1 den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt A^1 senkrecht zur 2θ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte B^1 und B^2 verbindende Gerade schneidet, dann ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts A^1C^1 , der sich vom Scheitelpunkt A^1 zum Punkt C^1 erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Steigungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der 2θ -Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.
- [0058] Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten H^1 und H^2 ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts A^1C^1 eine Parallele

zur 2Θ -Achse zieht, wobei H^1 , H^2 den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von A^1 meinen.

[0059] Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Fig. 6 in der DE-A 100 46 672.

[0060] Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm vorteilhafter erfindungsgemäß zu verwendender Multimetalloxidaktivmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen:

$9,0 \pm 0,4^\circ$ (l),

$6,7 \pm 0,4^\circ$ (o) und

$7,9 \pm 0,4^\circ$ (p).

[0061] Günstig ist es, wenn das Röntgendiffraktogramm der katalytisch aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkte bei folgendem Beugungswinkel (2Θ) liegt:

$45,2 \pm 0,4^\circ$ (q).

[0062] Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetalloxidaktivmassen (I) auch noch die Reflexe $29,2 \pm 0,4^\circ$ (m) und $35,4 \pm 0,4^\circ$ (n).

[0063] Enthält die katalytisch aktive Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) k-Phase, enthält ihr Röntgendiffraktogramm in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln (2Θ) liegen:

$36,2 \pm 0,4^\circ$ und

$50,0 \pm 0,4^\circ$.

[0064] Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;

l: 1 bis 30;

m: 1 bis 40;

n: 1 bis 40;

o: 1 bis 30;

p: 1 bis 30 und

q: 5 bis 60.

[0065] Enthält das Röntgendiffraktogramm von den vorgenannten zusätzlichen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel $\leq 1^\circ$.

[0066] Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K α -Strahlung als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall (2Θ): $0,02^\circ$, Meßzeit je Schritt: 2,4 s, Detektor: Scintillationszählrohr).

[0067] Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) beträgt vielfach 1 bis 30 m²/g (BET-Oberfläche, Stickstoff).

[0068] Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren so wie in der JP-A 7-53448 beschrieben durchgeführt werden.

[0069] D. h., eine einzige Reaktionszone ist für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich Multimetalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel (I), d. h., Multimetalloxidaktivmassen eines einzigen Typs.

[0070] Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu Acrylsäure oxidiert.

[0071] Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp ein.

[0072] D. h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

[0073] Selbstredend kann sich beim erfindungsgemäßen Verfahren in der einen Reaktionszone A nur eine oder aber auch mehr als eine Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie I befinden. Natürlich können die erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

[0074] Längs der einen Reaktionszone A kann beim erfindungsgemäßen Verfahren nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperaturänderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

[0075] Wird das erfindungsgemäße Verfahren als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

[0076] Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in einfacher Weise dadurch realisiert werden, daß längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

[0077] Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich-

DE 101 18 814 A 1

oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

[0078] Die Reaktionstemperatur kann beim erfindungsgemäßen Verfahren längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

- 5 [0079] Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl 1 atm, weniger als 1 atm oder mehr als 1 atm betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 4 bar.

[0080] An das für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

- 10 [0081] Als Propen kann für das erfindungsgemäße Verfahren, wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z. B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

a) Polymer grade Propylen

15	≥ 99,6 gew.-%	Propen,
	≤ 0,4 gew.-%	Propan,
	≤ 300 gew.ppm	Ethan und/oder Methan,
20	≤ 5 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,
	≤ 1 gew.ppm	Acetylen,
	≤ 7 gew.ppm	Ethylen,
25	≤ 5 gew.ppm	Wasser,
	≤ 2 gew.ppm	O ₂ ,
	≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
30	≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
	≤ 5 gew.ppm	CO ₂ ,
35	≤ 5 gew.ppm	CO,
	≤ 10 gew.ppm	Cyclopropan,
	≤ 5 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,
40	≤ 10 gew.ppm	C _{≥5} -Kohlenwasserstoffe und
	≤ 10 gew.ppm	Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) ₄).

45

50

55

60

65

DE 101 18 814 A 1

b) Chemical grade Propylen

≥ 94 gew.-%	Propen,	
≤ 6 gew.-%	Propan,	5
≤ 0,2 gew.-%	Methan und/oder Ethan,	
≤ 5 gew.ppm	Ethylen,	
≤ 1 gew.ppm	Acetylen,	10
≤ 20 gew.ppm	Propadien und/oder Propin,	
≤ 100 gew.ppm	Cyclopropan,	
≤ 50 gew.ppm	Buten,	15
≤ 50 gew.ppm	Butadien,	
≤ 200 gew.ppm	C ₄ -Kohlenwasserstoffe,	
≤ 10 gew.ppm	C _{≥5} -Kohlenwasserstoffe,	20
≤ 2 gew.ppm	Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),	
≤ 0,1 gew.ppm	Sulfide (berechnet als H ₂ S),	
≤ 1 gew.ppm	Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),	25
≤ 0,1 gew.ppm	Chloride (berechnet als Cl [⊖]) und	
≤ 30 gew.ppm	Wasser.	30

[0082] Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.

[0083] Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erhöhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas, Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das erfindungsgemäße Verfahren und alle sonstigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

[0084] Als Propenquelle kommt für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch Propen in Betracht, das im Rahmen eines vom erfindungsgemäßen Verfahren verschiedenen Verfahren als Nebenprodukt gebildet wird. Dabei kann dieses Propen von anderen, das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

[0085] Als Sauerstoffquelle kann für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

[0086] Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht. Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das erfindungsgemäße Verfahren.

[0087] Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die erfindungsgemäße heterogen katalysierte Oxidation des Propens im Beisein von Propan.

[0088] In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

Propen : Sauerstoff : H₂O : sonstige Verdünnungsgase = 1 : (0,1-10) : (0-70) : (0 : 20).

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1-5) : (1-40) : (0-10).

[0089] Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses beim erfindungsgemäßen Verfahren teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

[0090] Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff, CO, CO₂, Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

[0091] Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10, vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

[0092] Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren z. B. 80 bis 250 NI/l · h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 3000 bis 15000 NI/l · h, vielfach im Bereich 1000 bis 10000 NI/l · h.

[0093] Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließ-

lich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO_2 , CO , H_2O , Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

[0094] Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

[0095] D. h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z. B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphenyl das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z. B. in der DE-A 199 24 532 beschrieben ist.

[0096] Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z. B. durch fraktionierte Kristallisation (z. B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

[0097] Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen. Dieses kann aus dem Restgasgemisch z. B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z. B. durch selbiges durchleiten), das das Propen bevorzugt zu absorbieren vermag.

[0098] Durch nachfolgende Desorption und/oder Stripping mit Luft kann das absorbierte Propen wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirtschaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan oxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

[0099] Bemerkenswert am erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß es in nur einer Reaktionszone bei einmaligem Durchgang des Reaktionsgasgemisches sowohl hohe Propenumsätze als auch hohe Selektivitäten der Acrylsäurebildung ermöglicht.

[0100] Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch in mit feinteiligen, z. B. kolloidalen, Materialien wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

[0101] Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdüner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D. h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen, z. B. 6 (Verdüner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdüner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdüner kann vor und/oder nach der Calcination erfolgen. Erfolgt die Einarbeitung vor der Calcination, muß der Verdüner so gewählt werden, daß er bei der Calcination als solches im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z. B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben.

[0102] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) eignen sich auch zur gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein und von Propan zu Acrylsäure sowie von Methacrolein und anderen C_4 -Vorläufern wie z. B. n-Butan oder iso-Butan zu Methacrylsäure. Selbstredend sind sie auch für die gasphasenkatalytische Ammonoxidation von Propen und/oder Propan zu Acrylnitril geeignet. Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbrauchte Katalysatoren können durch beschicken mit sauerstoffhaltigen Gasen, z. B. Luft oder an Sauerstoff anreicherte oder angereicherte Luft, denen auch Wasserdampf zugesetzt sein kann, bei Temperaturen \leq Reaktionstemperatur mehrfach regeneriert werden.

Beispiele

A) Herstellung von Katalysatoren

a) Erfindungsgemäß

[0103] 1. In 6000 ml Wasser, das eine Temperatur von 80°C aufwies, wurden unter Rühren 706,2 g Ammoniumheptamolybdat mit einem MoO_3 -Gehalt von 81,53 Gew.-% (Idealzusammensetzung: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fa. Starck) gelöst. Unter Aufrechterhaltung der 80°C wurden der resultierenden klaren farblosen Lösung unter weiterem Rühren nacheinander zunächst 141,0 g Ammoniummetavanadat (V_2O_5 -Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung: NH_4VO_3 , Fa. G. f. E. Nürnberg) und anschließend 211,28 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Fluka) zugesetzt. Dabei wurde eine Lösung A erhalten. Die Lösung A ließ man auf 30°C abkühlen. In die auf 30°C abgekühlte, klare und rot gefärbte Lösung A wurde unter weiterem Rühren und unter Aufrechterhaltung der 30°C eine wässrige Nioboxalat Lösung, bestehend aus 221,28 g Nioboxalat (Fa. H. C. Starck, DE-Goslar, Nb-Gehalt = 20,1 Gew.-%) und 2000 ml 30°C aufweisendem Wasser, zugegeben.

[0104] Die erhaltene Mischung wurde in einem Sprühtrockner (Gerät der Fa. Niro, DE, $T^{\text{in}} = 350^\circ\text{C}$, $T^{\text{aus}} = 105^\circ\text{C}$) getrocknet. 150 g des resultierenden Feststoffs wurden in einem Drehkugelfofen gemäß Fig. 1 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter Luft (10 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ von 25°C auf 275°C erhitzt. Daran unmittelbar anschließend wurde unter molekularem Stickstoffstrom (10 NI/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $2^\circ\text{C}/\text{min.}$ von 275°C auf 650°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter dem Stickstoffstrom 6 h gehalten. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Es wurde ein schwarzes Calcinationsprodukt erhalten.

[0105] 230 g an so erzeugtem schwarzem Calcinationsprodukt wurden in 2300 g einer 20 gew.-%igen wäßrigen HNO_3 (Salpetersäure) gegeben. Die resultierende wäßrige Suspension wurde bei 70°C während 7 h gerührt. Dann wurde auf 25°C abgekühlt. Der in der schwarzen Suspension befindliche Feststoff wurde durch Filtration von der wäßrigen Phase

getrennt, mit Wasser frei von Nitrat gewaschen und anschließend in einem Umlufttrockenschrank bei 120°C über Nacht getrocknet. Von den eingesetzten 230 g verblieben nach der vorstehend beschriebenen Behandlung 181,4 g (= 78,7 Gew.-%) an Feststoff a).

[0106] 85 g des erhaltenen Feststoffs a) wurden zusammen mit 150 ml Wasser in eine Mahlgarnitur aus ZrO_2 (bestehend aus einem 500 ml- ZrO_2 -Becher und 200 ml ZrO_2 -Mahlkugeln mit einem äußeren Durchmesser von 2 mm) gegeben und in einer Planeten-Schnellmühle PM 4000 der Fa. Retsch, DE, 42759 Haan, bei einer Umdrehungszahl von 300 Umdrehungen pro Minute 30 Minuten lang gemahlen. Der resultierende Inhalt des Mahlbechers wurde über ein Sieb von den ZrO_2 -Mahlkugeln getrennt. Der Feststoffanteil der erhaltenen Suspension wurde über eine Filtration abgetrennt (im Papierfilter) und anschließend bei einer Temperatur von 120°C im Umlufttrockenschrank über Nacht getrocknet. Die chemische Zusammensetzung des resultierenden Pulvers (Korngröße $\leq 0,12$ mm) war $Mo_1V_{0,15}Te_{0,09}Nb_{0,16}O_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 2 ($R = 0,76$). Es weist ausschließlich i-Phase aus. 75 g des resultierenden Pulvers wurden auf 162 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2–3,2 mm ($R_z = 45$ μ m, Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porenvolumen des Trägers ≤ 1 Vol.-% bezogen auf das Trägergesamtvolumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in einer Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 NI/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 30 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin : Wasser = 1 : 3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.

[0107] Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper während 16 Stunden bei 120°C im Umlufttrockenschrank (Firma Binder, DE, Innenvolumen 53 l) getrocknet. Glycerin wurde durch eine sich daran anschließende zweistündige Wärmebehandlung bei 150°C unter Luft entfernt. Es wurde ein erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysator Sa erhalten.

b) Erfindungsgemäß

[0108] Es wurde wie unter a) ein Feststoff a) hergestellt. 85 g des erhaltenen Feststoffs a) wurden wie in a) gemahlen. Anstelle von 150 ml Wasser wurden jedoch 150 ml einer 7,5 gew.-%igen wäßrigen HNO_3 verwendet. Nach der Trennung von den ZrO_2 -Mahlkugeln über ein Sieb wurde der Feststoffanteil der erhaltenen Suspension über eine Filtration abgetrennt (Papierfilter), mit Wasser Nitrat-frei gewaschen und anschließend bei 120°C über Nacht im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die chemische Zusammensetzung des resultierenden Pulvers (Korngröße ≤ 12 mm) war $Mo_1V_{0,15}Te_{0,088}Nb_{0,16}O_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 3 ($R = 0,74$). Es weist ausschließlich i-Phase aus. Mit 75 g des resultierenden Pulvers wurde wie in a) ein erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysator Sb hergestellt.

c) Vergleich

[0109] 1287,25 g Ammoniummetavanadat (V_2O_5 -Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung: NH_4VO_3 , Fa. G. f. E. Nürnberg) wurden bei 80°C in 44,6 l Wasser in einem Edelstahlbehälter gelöst. Es entstand eine klare gelbliche Lösung, die auf 60°C abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden dann nacheinander unter Aufrechterhaltung der 60°C 1683,75 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Fluka) und 5868,0 g Ammoniumheptamolybdatdihydrat mit einem MoO_3 -Gehalt von 81,53 Gew.-% (Idealzusammensetzung: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Fa. Starck) unter Rühren zugegeben. Es entstand eine tiefrote Lösung A, die auf 30°C abgekühlt wurde. In einem zweiten Edelstahlbehälter wurden davon getrennt 1599,0 g Ammoniumnioboxalat (21,1 Gew.-% Nb, Fa. Starck/Goslar) bei 60°C in 8,3 l Wasser gelöst. Es wurde eine Lösung B erhalten, die auf 30°C abgekühlt wurde. Die Lösungen A und B wurden bei 30°C vereinigt, wobei die Lösung B in die Lösung A eingerührt wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 3 Minuten. Es entstand eine orangefarbene Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühgetrocknet (Sprühturm der Fa. Nipolosa; die Temperatur des Vorlagebehälters wurde auf 30°C gehalten, $T^{in} = 240^\circ C$, $T^{aus} = 110^\circ C$; Trocknungsdauer: 1,5 h). Das resultierende Sprühpulver war ebenfalls orange. Nach Zumischung von 2% des Pulvergewichtes an feinteiligem Graphit (Fa. Timcal, Schweiz) wurde das Pulver zu Ringen der Geometrie 16 mm \times 8 mm \times 2,5 mm (Außendurchmesser \times Innendurchmesser \times Höhe) tablettiert, die resultierende Seitendruckfestigkeit betrug 11 N). 100 g dieser Ringe wurden in einem Drehkugelfofen gemäß Fig. 1 calciniert. Dazu wurde zunächst innerhalb von 35 min. von 25°C unter einem Luftstrom von 50 NI/h auf 275°C linear aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h unter Aufrechterhaltung des Luftstroms gehalten. Anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 NI/h ersetzt und innerhalb von 25 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden 2 h gehalten. Abschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstroms durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Das calcinierte Material wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße $\leq 0,12$ mm). Es resultierte ein schwarzes Pulver der chemischen Zusammensetzung $Mo_{1,0}V_{0,33}Te_{0,15}Nb_{0,11}O_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 4 ($R = 0,35$). Es weist ein Gemisch aus i-Phase und k-Phase aus. Der i-Phasen Anteil liegt bei 65 Gew.-%. Mit 75 g des Pulvers wurde wie in a) ein Vergleichsschalenkatalysator Sc hergestellt.

d) Vergleich

[0110] 128,0 g Ammoniummetavanadat (V_2O_5 -Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung: NH_4VO_3 , Fa. G. f. E. Nürnberg) wurden bei 80°C in 2925 ml Wasser in einem Edelstahlbehälter gelöst. Es entstand eine gelblich klare Lö-

sung, die auf 60°C abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden dann nacheinander unter Aufrechterhaltung der 60°C 304,5 g Tellursäure (99 Gew.-% H_6TeO_6 , Fa. Fluka) und 585,0 g Ammoniumheptamolybdat (81,53 Gew.-% MoO_3 , Fa. Starck, Idealzusammensetzung: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) unter Rühren zugegeben. Es entstand eine tiefrote Lösung A, die auf 30°C abgekühlt wurde. In einem zweiten Edelstahlbehälter wurden davon getrennt 69,6 g Niobsäure (Nb-Gehalt 48,6 Gew.-%, Fa. Starck) zusammen mit 343,5 g Oxalsäuredihydrat bei 60°C in 750 ml Wasser gelöst. Es wurde eine Lösung B erhalten, die auf 30°C abgekühlt wurde. Die Lösungen A und B wurden bei 30°C vereinigt, wobei die Lösung B in die Lösung A eingerührt wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 3 Minuten. Es entstand eine orangerote Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühgetrocknet (Sprühturm der Fa. Nipolosa; die Temperatur des Vorlagebehälters wurde auf 30°C gehalten, $T^{\text{ein}} = 330^\circ\text{C}$, $T^{\text{aus}} = 110^\circ\text{C}$; Trocknungsdauer: 2 h). Das resultierende Sprühgut war ein homogenes Pulver von olivgrüner Farbe.

[0111] 100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelfofen gemäß Fig. 1 calciniert. Dazu wurde zunächst innerhalb von 27,5 min von 25°C unter einem Luftstrom von 50 NI/h auf 275°C linear aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h unter Aufrechterhaltung des Luftstromes gehalten. Anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50 NI/h ersetzt und innerhalb von 32,5 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden 2 h gehalten. Abschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstroms durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Das calcinierte Material wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße $\leq 0,12$ mm). Es resultierte ein schwarzes Pulver der chemischen Zusammensetzung $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,41}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_x$. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Fig. 5 ($R = 0$). Es weist im wesentlichen reine k-Phase aus. Mit 75 g des Pulvers wurde wie in a) ein Vergleichsschalenkatalysator Sd hergestellt.

B) Testung der Katalysatoren

a) Mit den Schalenkatalysatoren aus A) wurde jeweils ein Reaktionsrohr (Länge: 120 cm) aus V2A Stahl (Außendurchmesser = 21 mm, Innendurchmesser = 15 mm) beschickt. Die Beschickungslänge wurde zu 70 cm gewählt. Eine Vorschüttung von 30 cm Länge aus Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2–3,2 mm, Firma Ceramtec), auf die auch verzichtet werden kann, diente der Anwärmung des Reaktionsgasausgangsgemisches. Mit den selben Steatitkugeln wurde das Reaktionsrohr nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt (darauf kann auch verzichtet werden). Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem es umfließenden Salzbad der Temperatur 370°C temperiert. Als Reaktionsgasausgangsgemisch wurde ein Gemisch aus 5 Vol.-% Propen, 9,5 Vol.-% Sauerstoff und 85,5 Vol.-% Stickstoff verwendet. Die Belastung des Reaktionsrohres mit Reaktionsgasausgangsgemisch betrug in allen Fällen 100 NI/h. Im Produktgasstrom wurde durch gaschromatographische Analyse die Selektivität S der Acrylsäurebildung bei einfachem Reaktionsrohrdurchgang ermittelt. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die mit den unterschiedlichen Schalenkatalysatoren erzielten Umsätze des Propens (U) sowie die Selektivität S der Acrylsäurebildung.

Tabelle 1

Schalenkatalysator	U [mol.-%]	S [mol.-%]
S _a	78,3	66,2
S _b	75,5	62,6
S _d	25	68

[0112] Ein Weglassen der Inertschüttungen beeinträchtigt die Ergebnisse nicht.

b) 35 g verschiedener Schalenkatalysatoren aus A) wurden in einen Rohrreaktor eingebaut (Länge 140 cm, Innendurchmesser: 8,5 mm, Außendurchmesser: 60 mm, Katalysatorschüttlänge = 52 cm, zusätzlich zum Anwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches eine 30 cm lange Vorschüttung aus Steatitkugeln der Firma Ceramtec (2,2–3,2 mm Durchmesser), weiterhin war das Reaktionsrohr mit den selben Steatitkugeln nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt), der durch elektrische Heizmatten beheizt wurde. Bei einer Mattentemperatur von 350°C, einer Verweilzeit (bezogen auf die Katalysator-Schüttung) von 2,4 s und einem Druck von 2 bar absolut wurden mit einem Feed (Reaktionsgasausgangsgemisch) der molaren Zusammensetzung Propen : Luft : Wasser = 3,3 : 50 : 46,7 in Abhängigkeit vom verwendeten Schalenkatalysator die in Tabelle 2 aufgelisteten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 2

Schalenkatalysator	U [mol-%]	S [mol-%]
S _a	97	71
S _c	69	71
S _d	25	72

[0113] Wurde ein Feed der molaren Zusammensetzung Propan : Propen : Luft : Wasser = 0,5 : 0,5 : 15 : 14 verwendet, betrug U mit S_a 57 mol-% und das erzielte S lag bei 71 mol-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an wenigstens einer sich in einer Reaktionszone A befindlichen Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie I,



mit

M¹ = Te und/oder Sb,

M² = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,

b = 0,01 bis 1,

c = > 0 bis 1,

d = > 0 bis 1 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit auf Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,

dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der wenigstens einen Multimetalloxidaktivmasse (I) Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln (2 Θ) 22,2 \pm 0,4° (h), 27,3 \pm 0,4° (i) und 28,2 \pm 0,4° (k) liegen, wobei

– der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens 0,5° aufweist,

– die Intensität P_i des Beugungsreflexes i und die Intensität P_k des Beugungsreflexes k die Beziehung 0,65 \leq R \leq 0,85 erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

definierte Intensitätsverhältnis ist, und

– die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils \leq 1° beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,67 \leq R \leq 0,75.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R = 0,70 bis 0,75.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M¹ = Te.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M² = Nb.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß b = 0,1 bis 0,6.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß c = 0,05 bis 0,4.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß d = 0,1 bis 0,6.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage 2 Θ = 50,0 \pm 0,3° aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Propen im Beisein von Propan oxidiert wird.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

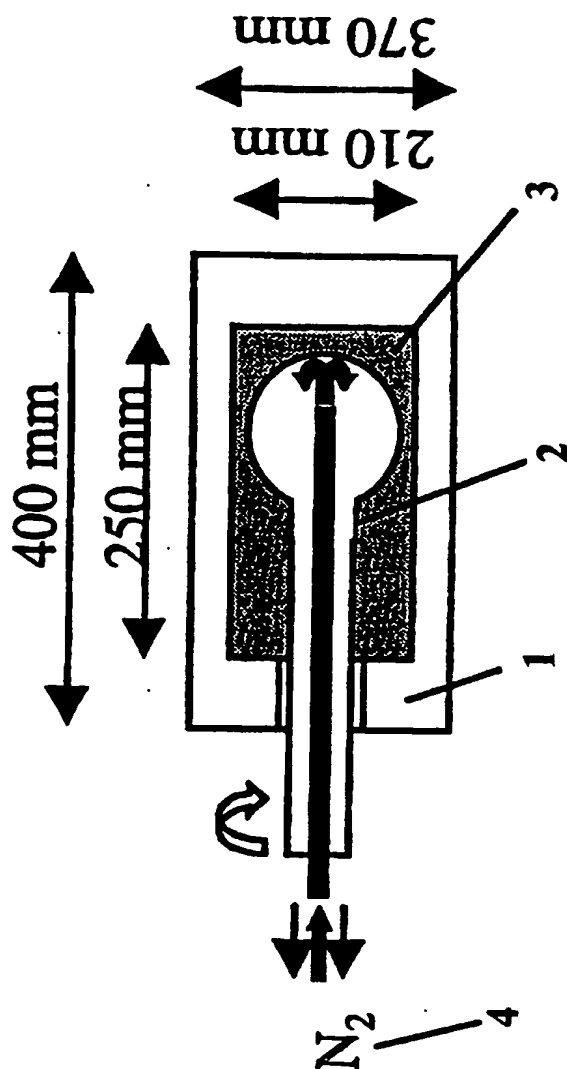


Fig. 1

Fig. 2

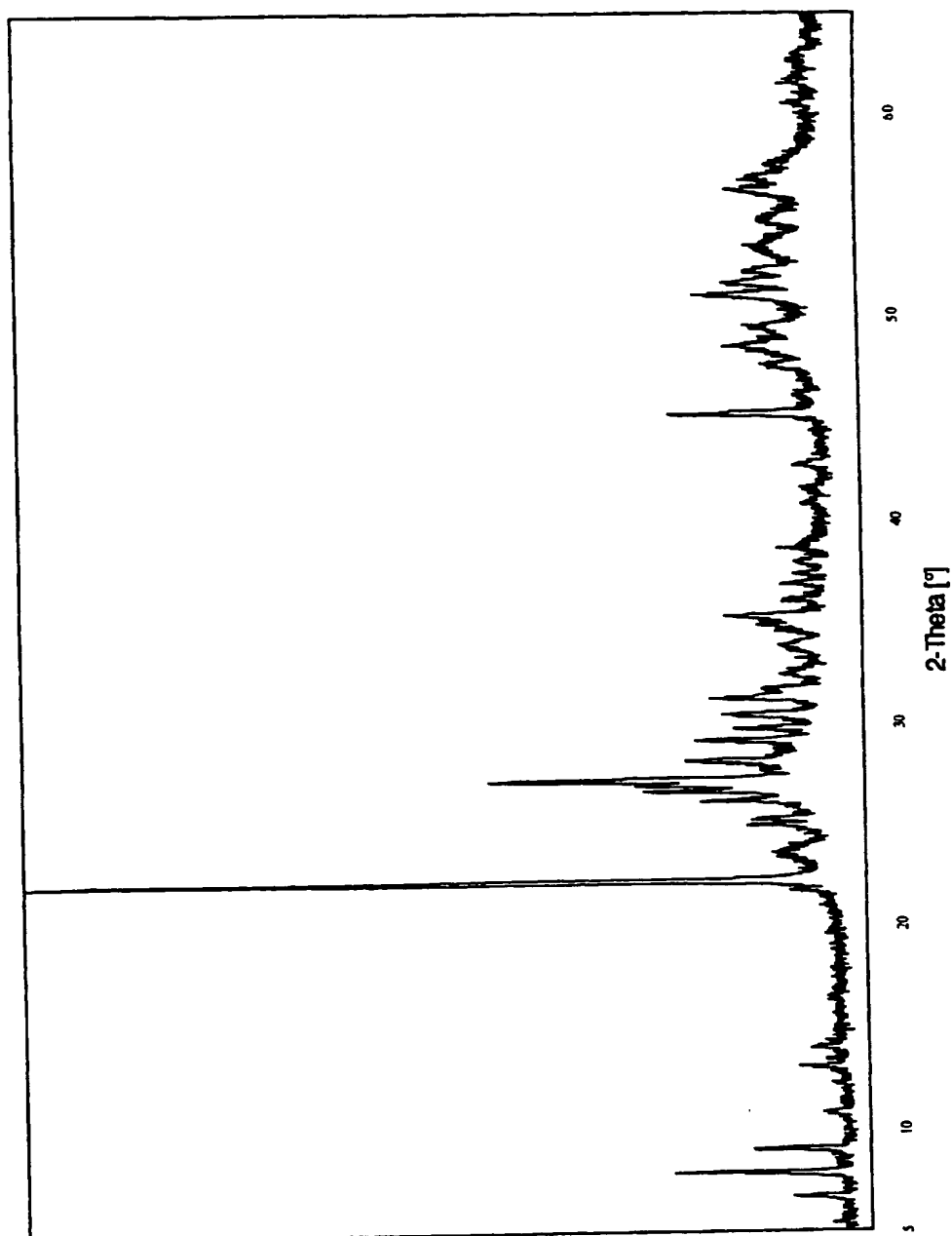


Fig. 3

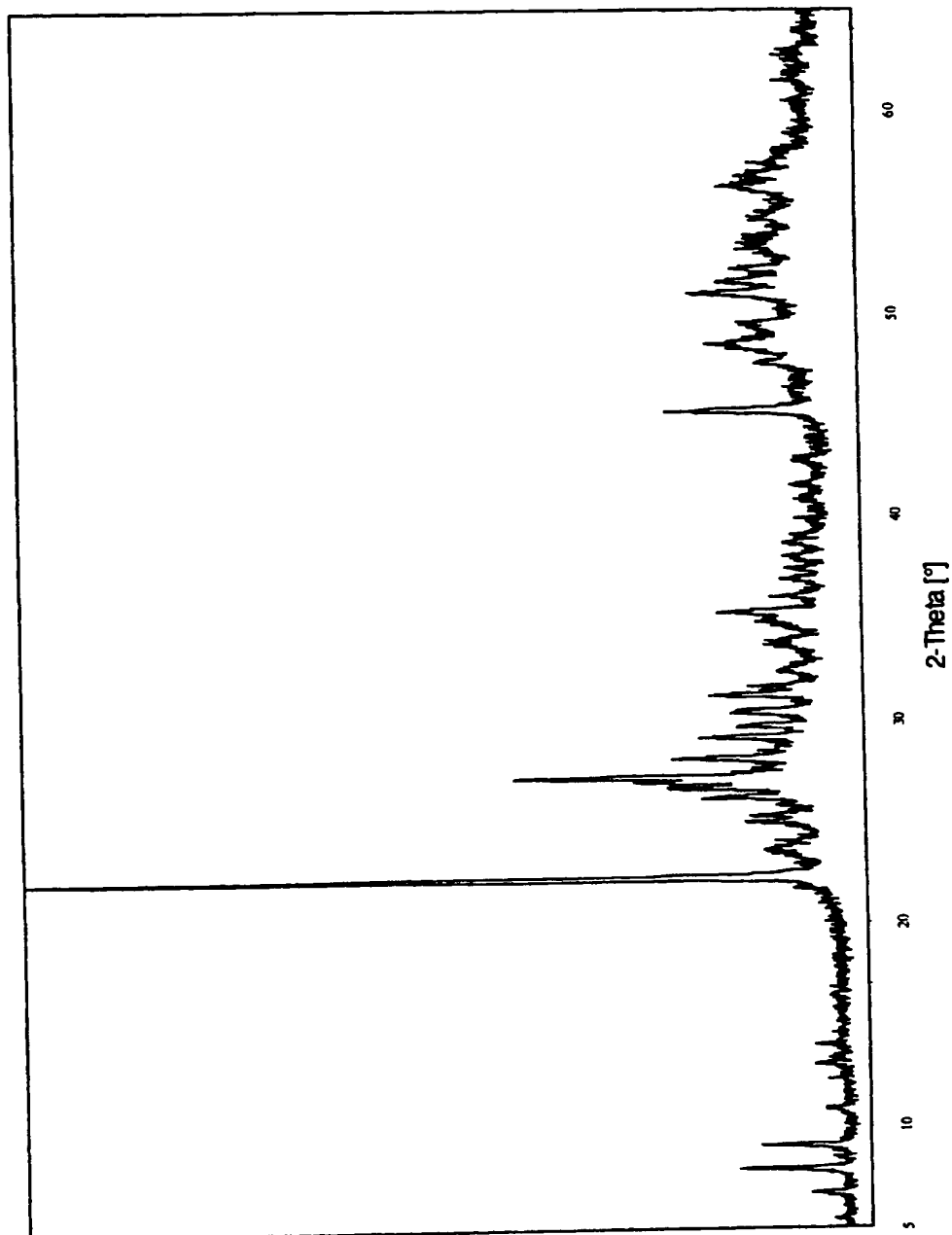


Fig. 4

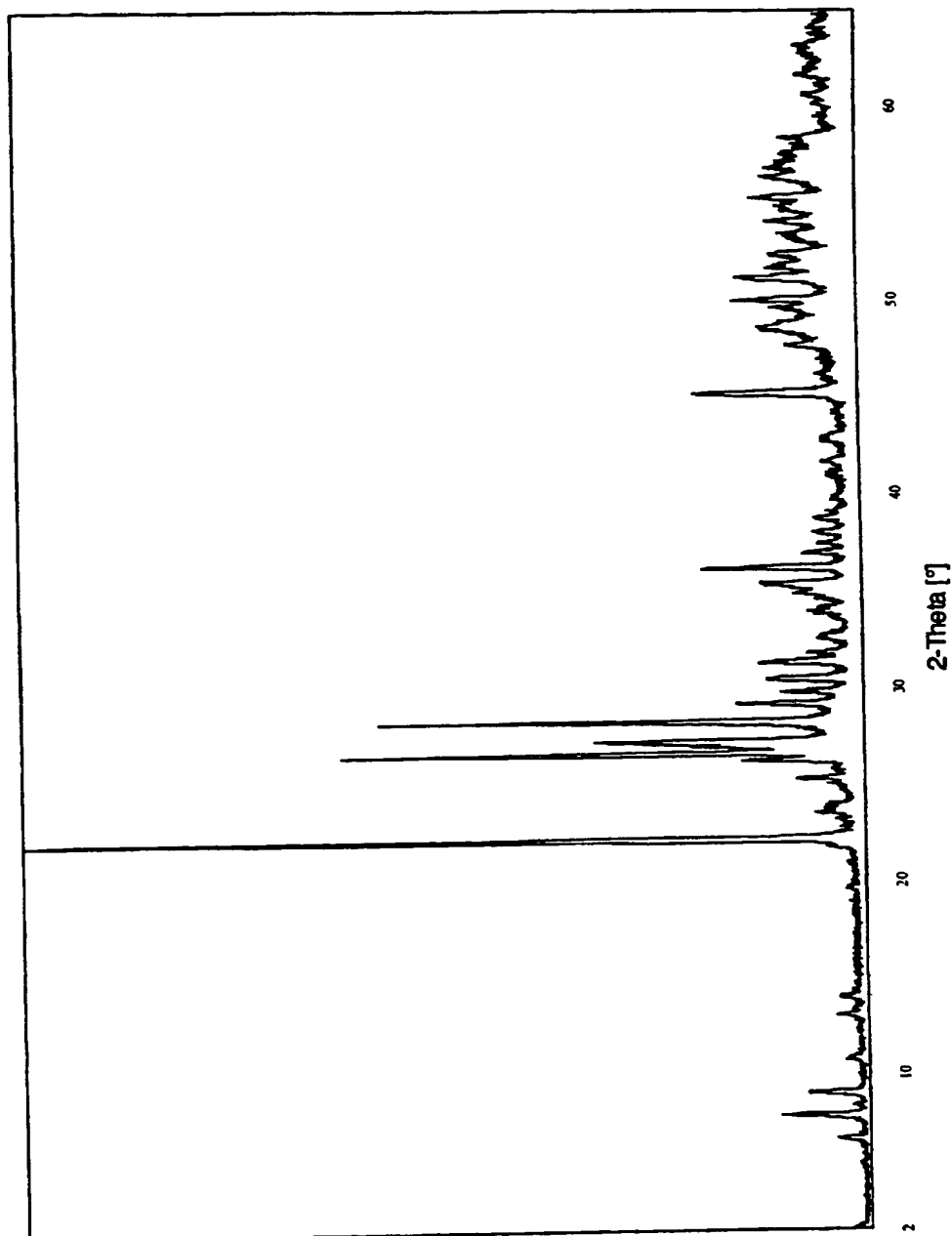
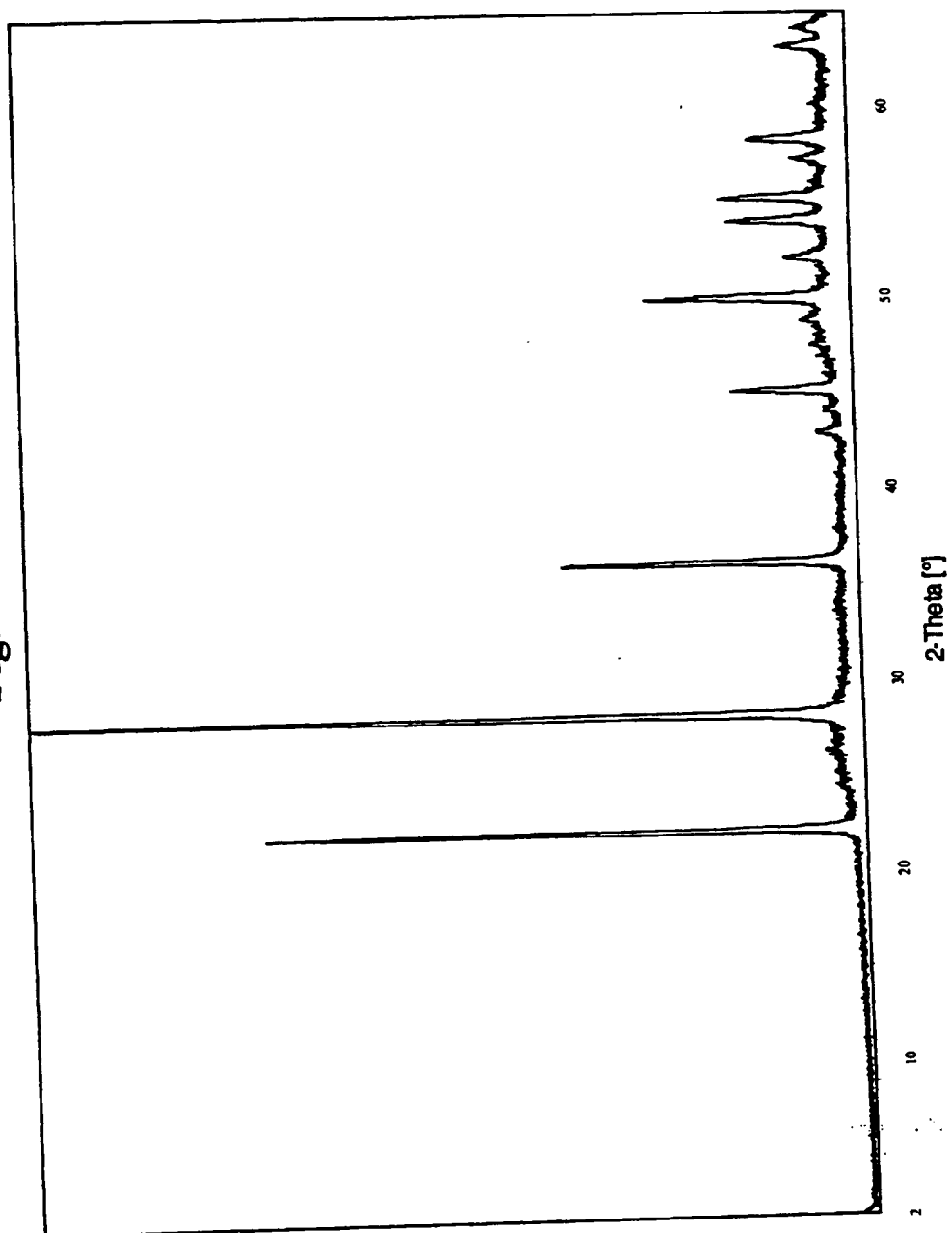


Fig. 5



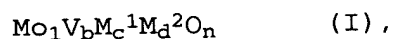
1

Preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen in a reaction zone

5

The present invention relates to a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen over at least one multimetal oxide active material present in a reaction zone A and having the

10 stoichiometry I



where

15

M¹ is Te and/or Sb,

M² is at least one of the elements from the group consisting of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,

20 b is from 0.01 to 1,

c is from > 0 to 1, preferably from 0.01 to 1,

d is from > 0 to 1, preferably from 0.01 to 1, and

n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I).

25

Multimetal oxide active materials which have a stoichiometry corresponding to the formula (I) are known (cf. for example EP-A 608838, EP-A 529 853, JP-A 7-232 071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99,

30 Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767 164, Catalysis Today 49 (1999), pages 141-153, EP-A 962 253, Applied Catalysis A: General 194 to 195 (2000), pages 479 to 485, JP-A 11/169716, EP-A 895 809, DE-A 19835247, DE-A 10 029 338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862,

35 JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, JP-A 11-343262, WO-99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745 and the prior application DE-A 10046672.

40 In the prior art cited, the multimetal oxide active materials (I) were primarily recommended as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation and/or gas-phase ammoxidation of saturated hydrocarbons to α,β -ethylenically unsaturated carboxylic acids and/or their nitriles (e.g. propane \rightarrow acrylic acid).

45

2

- The prior art considered also discloses that multimetal oxide active materials having the stoichiometry (I) occur in the form of two crystalline phases which differ from one another and frequently referred to as the i-phase and the k-phase (cf. for example JP-A 11-43314, DE-A 19835247 and DE-A 10046672). Very recent investigations have led to the discovery that the X-ray diffraction pattern of both phases has the reflection of strongest intensity at the peak position $2\theta = 22.2 \pm 0.4^\circ$. Moreover, the X-ray diffraction pattern of the i-phase, in contrast to the k-phase, contains no reflection with the peak position $2\theta = 27.3 \pm 0.4^\circ$, whereas the X-ray diffraction pattern of the k-phase, in contrast to the i-phase, contains no reflection with the peak position $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$. Both phases additionally have a reflection with the peak position $2\theta = 28.2 \pm 0.4^\circ$. JP-A 11-343262 and JP-A 11-343261 recommend multimetal oxide active materials (I) which have the structure of the k-phase as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of acrolein with molecular oxygen to acrylic acid.
- JP-A 7-53448 recommends multimetal oxide active materials having the stoichiometry (I) very generally as active materials suitable for a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen over catalysts present in a reaction zone. The propene to be oxidized may also contain certain proportions of propane. According to JP-A 7-53448, preferred multimetal oxide active materials (I) are those which have the structure of the k-phase. They are also used in the examples of JP-A 7-53448. However, the disadvantage of these multimetal oxide active materials is that their activity with respect to a gas-phase catalytic oxidation of propene to acrylic acid in a reaction zone is unsatisfactory.
- WO 00/29105 recommends multimetal oxide active materials having the stoichiometry (I) inter alia also as catalysts for a gas-phase catalytic oxidation of C₂- to C₈-alkenes. WO 00/29105 also considers propane/propene mixtures as possible raw materials. According to WO 00/29105, multimetal oxide active materials having the stoichiometry (I) are however not very suitable for the abovementioned purpose when they have a crystalline structure whose X-ray diffraction pattern consists of reflections having small half-widths. Rather, according to WO 00/29105, only those multimetal oxide active materials having the stoichiometry (I) which lack short-range order possess satisfactory catalytic activity.

3

The general usability of multimetal oxide active materials having the stoichiometry (I) as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of olefins with molecular oxygen is also discussed in WO 99/03825, JP-A 11-42434, JP-A 10-310539,

5 JP-A 11-57479 and JP-A 10-28862. In none of the examples, however, is an olefin oxidation mentioned.

JP-A 8-57319 discloses that Mo and/or V-containing multimetal oxide active materials can be activated by treatment with acid.

10

It is an object of the present invention to provide a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen over at least one multimetal oxide active material present in a reaction

15 zone A and having the stoichiometry (I), which process, on the one hand, has a selectivity of the acrylic acid formation which roughly corresponds to that of JP-A 7-53448 with the use of multimetal oxide active materials (I) having the k-phase structure, but which, on the other hand, uses multimetal oxide
20 active materials (I) having substantially higher activity.

We have found that this object is achieved by a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen over at
25 least one multimetal oxide active material present in a reaction zone A and having the stoichiometry (I), wherein the X-ray diffraction pattern of the at least one multimetal oxide active material (I) has reflections h, i and k whose peaks are at the diffraction angles (2θ) $22.2 \pm 0.4^\circ$ (h), $27.3 \pm 0.4^\circ$ (i) and
30 $28.2 \pm 0.4^\circ$ (k),

- the reflection h being the one with the strongest intensity within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than 0.5° ,

35

- the intensity P_i of the reflection i and the intensity P_k of the reflection k fulfilling the relationship $0.65 \leq R \leq 0.85$, where R is the intensity ratio defined by the formula

40

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

and

- the half-width of the reflection i and that of the reflection
45 k are each $\leq 1^\circ$.

4

This means that the multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention must contain a significant proportion of i-phase. As a rule, the proportion of the i-phase in the novel process is at least 75% by weight, based on the weight of the multimetal oxide active material (I) to be used. Accordingly, novel processes include those in which the proportion of the i-phase, based on the weight of the multimetal oxide active material (I) to be used according to the invention, is at least 80 or at least 85 or at least 90 or at least 95% by weight. Multimetal oxide active materials (I) which consist exclusively of i-phase are preferably used for the novel process.

A specific measure for the proportion of i-phase in a multimetal oxide active material (I) is the intensity ratio R. According to the invention, $0.67 \leq R \leq 0.75$ and very particularly preferably $R =$ from 0.70 to 0.75 or $R = 0.72$.

The use of multimetal oxide active materials (I) in which M^1 is Te is preferred according to the invention. Furthermore, those multimetal oxide active materials (I) in which M^2 is Nb, Ta, W and/or titanium are advantageous for the novel process. Preferably, M^2 is Nb. The stoichiometric coefficient b of the multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention is advantageously from 0.1 to 0.6. In a corresponding manner, the preferred range for the stoichiometric coefficient c is from 0.01 to 1 or from 0.05 to 0.4 and advantageous values for d are from 0.01 to 1 or from 0.1 to 0.6. Particularly advantageous multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention are those in which the stoichiometric coefficients b, c and d are simultaneously in the abovementioned preferred ranges. Further stoichiometries suitable according to the invention are those which are disclosed in the publications of the prior art cited at the outset, in particular in JP-A 7-53448.

A specific process for the preparation of multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention, in which materials the proportion of i-phase is dominant, is disclosed, for example, in JP-A 11-43314 and the prior application DE-A 10046672, in which the relevant multimetal oxide active materials (I) are recommended as catalysts for the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of ethane to ethylene and as catalysts for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propane to acrylic acid.

5

Accordingly, a multimetal oxide active material having the stoichiometry (I), which is a mixture of i-phase and other phases (e.g. k-phase), is first produced in a manner known per se and disclosed in most of the cited publications of the prior art (for
5 example, also as described in the prior application DE-A 10033121). In this mixture, the proportion of i-phase can now be increased, for example, by removing the other phases, for example the k-phase, under the microscope or washing the multimetal oxide active material with suitable liquids. Examples
10 of suitable such liquids are aqueous solutions of organic acids (e.g. oxalic acid, formic acid, acetic acid, citric acid and tartaric acid), inorganic acids (e.g. nitric acid), alcohols and aqueous hydrogen peroxide solutions. Furthermore, JP-A 7-232071 also discloses a process for the preparation of multimetal oxide
15 active materials (I) to be used according to the invention.

In a less systematic manner, multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention are obtainable by the preparation method published in DE-A 19835247. According to this,
20 a very intimate, preferably finely divided, dry blend is produced from suitable sources of their elemental constituents and this blend is treated thermally at from 350 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C. The thermal treatment can be carried out in principle under an oxidizing, reducing or inert
25 atmosphere. A suitable oxidizing atmosphere is, for example, air, air enriched with molecular oxygen or air depleted in oxygen. Preferably, the thermal treatment is carried out under an inert atmosphere, for example under molecular nitrogen and/or noble gas. Usually, the thermal treatment is effected at atmospheric
30 pressure (1 atm). Of course, the thermal treatment can also be effected under reduced or under superatmospheric pressure.

If the thermal treatment is effected under a gaseous atmosphere, this may be either stationary or flowing. Altogether, the thermal
35 treatment may take up to 24 hours or more.

The thermal treatment is preferably first carried out under an oxidizing (oxygen-containing) atmosphere (e.g. under air) at from 150 to 400°C or from 250 to 350°C. Thereafter, the thermal
40 treatment is expediently continued under inert gas at from 350 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C. Of course, the thermal treatment can also be carried out in such a way that the catalyst precursor material is first tableted before its thermal treatment (if required after being powdered and if necessary with
45 addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite),

6

is then subjected to a thermal treatment and is subsequently converted into chips again.

The thorough mixing of the starting compounds in the preparation
5 of multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention can be carried out in dry or in wet form. If it is effected in dry form, the starting compounds are expediently used in the form of finely divided powder and, after mixing and any compaction, are subjected to the calcination
10 (thermal treatment).

Preferably, however, the thorough mixing is effected in wet form. Usually, the starting compounds are mixed with one another in the form of an aqueous solution and/or suspension. The aqueous
15 material is then dried and is calcined after drying. The aqueous material is expediently an aqueous solution or an aqueous suspension. The drying process is preferably carried out immediately after preparation of the aqueous mixture and by spray-drying (the outlet temperatures are as a rule from 100 to
20 150°C; the spray-drying can be carried out by the cocurrent or countercurrent method), which requires a particularly intimate dry blend, especially when the aqueous material to be spray-dried is an aqueous solution.

25 Suitable sources of the elemental constituents for carrying out the above-described method of preparation of the multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention are all those which are capable of forming oxides and/or hydroxides on heating (if necessary in air). Of course, oxides and/or
30 hydroxides of the elemental constituents may also be concomitantly used or exclusively used as such starting compounds.

Sources of the element Mo which are suitable according to the
35 invention are, for example, molybdenum oxides, such as molybdenum trioxide, molybdates, such as ammonium heptamolybdate tetrahydrate, and molybdenum halides, such as molybdenum chloride.

40 Suitable starting compounds of the element V which are to be concomitantly used according to the invention are, for example, vanadyl acetylacetonate, vanadates, such as ammonium metavanadate, vanadium oxides, such as vanadium pentoxide (V_2O_5), vanadium halides, such as vanadium tetrachloride (VCl_4), and
45 vanadium oxyhalides, such as $VOCl_3$. Other vanadium starting

7

compounds which may be concomitantly used are also those which contain the vanadium in oxidation state +4.

Suitable sources of the element tellurium are, according to the invention, tellurium oxides, such as tellurium dioxide, metallic tellurium, tellurium halides, such as TeCl_2 , and also telluric acids, such as orthotelluric acid H_6TeO_6 .

Advantageous antimony starting compounds are antimony halides, such as SbCl_3 , antimony oxides, such as antimony trioxide (Sb_2O_3), antimoninic acids, such as HSb(OH)_6 , and also antimony oxide salts, such as antimony oxide sulfate $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$.

Niobium sources which are suitable according to the invention are, for example, niobium oxides, such as niobium pentoxide (Nb_2O_5), niobium oxyhalides, such as NbOCl_3 , niobium halides, such as NbCl_5 , and also complex compounds of niobium and organic carboxylic acids and/or dicarboxylic acids, e.g. oxalates and alcoholates. Of course, the Nb-containing solutions used in EP-A 895 809 are also suitable as a niobium source.

Regarding all other possible elements M^2 , starting compounds which are particularly suitable according to the invention are their halides, nitrates, formates, oxalates, acetates, carbonates and/or hydroxides. Suitable starting compounds are often also their oxo compounds, for example tungstates, or the acids derived from these. Frequently, ammonium salts are also used as starting compounds.

Other suitable starting compounds for the preparation of the novel multimetal oxide active materials (I) are polyanions of the Anderson type, as described, for example, in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pages 213-218, 1987. A further suitable literature source for polyanions of the Anderson type is Kinetics and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pages 401 to 404.

Other polyanions suitable as starting compounds are, for example, those of the Dawson or Keggin type. Starting compounds which are preferably used according to the invention are those which are converted at elevated temperatures into their oxides, either in the presence or in the absence of oxygen, possibly with liberation of gaseous compounds.

The multimetal oxide active materials (I) obtainable as described and to be used according to the invention can be used for the novel process as such for example as powder or after tableting of the powder (frequently with addition of from 0.5 to 2% by weight

of finely divided graphite) and subsequent comminution to give chips or in the form of moldings. The catalyst bed may be a fixed bed, a moving bed or a fluidized bed.

- 5 The formation to moldings can be effected, for example, by application to a support, as described in prior application DE-A 10051419.

- The supports to be used for multimetal oxide active materials (I) to be employed according to the invention are preferably chemically inert, i.e. they do not substantially intervene in the course of the catalytic gas-phase oxidation of propene to acrylic acid which is catalyzed by the multimetal oxide active materials to be used according to the invention.

- 15 According to the invention, particularly suitable materials for the supports comprises alumina, silica, silicates, such as clay, kaolin, steatite, pumice, aluminum silicate and magnesium silicate, silicon carbide, zirconium dioxide and thorium dioxide.

- 20 The surface of the support may be either smooth or rough. Advantageously, the surface of the support is rough since pronounced surface roughness generally results in increased adhesive strength of the applied active material coat.

- 25 Frequently, the surface roughness R_z of the support is from 5 to 200 μm , often from 20 to 100 μm (determined according to DIN 4768, Sheet 1, using a Hommel tester for DIN-ISO measured surface variables, from Hommelwerke, Germany).

- 30 Furthermore, the support material may be porous or nonporous. The support material is expediently nonporous (total volume of the pores < 1% by volume, based on the volume of the support).

- 35 The thickness of the active oxide material coat present on the novel coated catalyst is usually from 10 to 1 000 μm . However, it may also be from 50 to 700 μm , from 100 to 600 μm or from 150 to 400 μm . Possible coat thicknesses are also from 10 to 500 μm , from 100 to 500 μm or from 150 to 300 μm .

- 40 In principle, any desired geometries of the supports are suitable for the novel process. Their longest dimension is as a rule from 1 to 10 mm. However, spheres or cylinders, in particular hollow cylinders, are preferably used as supports. Advantageous diameters for spherical supports are from 1.5 to 4 mm. If cylinders are used as supports, their length is preferably from 2 to 10 mm and their external diameter is preferably from 4 to

9

10 mm. In the case of rings, the wall thickness is moreover usually from 1 to 4 mm. Annular supports suitable according to the invention may also have a length of from 3 to 6 mm, an external diameter of from 4 to 8 mm and a wall thickness of from 5 1 to 2 mm. However, a support ring geometry of 7 mm x 3 mm x 4 mm or of 5 mm x 3 mm x 2 mm (external diameter x length x internal diameter) is also possible.

The coated catalysts to be used according to the invention can be 10 most simply prepared by preforming active oxide materials of the formula (I), converting them into a finely divided form and finally applying them to the surface of the support with the aid of a liquid binder. For this purpose, the surface of the support is most simply moistened with a liquid binder and a coat of the 15 active material is bound to the moistened surface by bringing said support into contact with finely divided active oxide material of the formula (I). The coated support is then dried. Of course, the process can be repeated periodically for obtaining a greater coat thickness. In this case, the coated parent body 20 becomes the new support, etc.

The fineness of the catalytically active oxide material of the formula (I) which is to be applied to the surface of the support is of course adapted to the desired coat thickness. With a coat 25 thickness range from 100 to 500 μm , for example, those active material powders of which at least 50% with a total number of powder particles pass through a sieve having a mesh size of from 1 to 20 μm and whose numerical proportion of particles having a maximum dimension above 50 μm is less than 10% are suitable. As a 30 rule, the distribution of the maximum dimensions of the powder particles corresponds to a Gaussian distribution, as a result of the preparations. Frequently, the particle size distribution is as follows:

35

D (μm)	1	1.5	2	3	4	6	8	12	16	24	32
x	80.5	76.3	67.1	53.4	41.6	31.7	23	13.1	10.8	7.7	4
y	19.5	23.7	32.9	46.6	58.4	68.3	77	86.9	89.2	92.3	96

40

D (μm)	48	64	96	128
x	2.1	2	0	0
y	97.9	98	100	100

45

Here, the meanings are as follows:

10

D is the diameter of the particle,

x is the percentage of particles whose diameter is $\geq D$

and

y is the percentage of particles whose diameter is $< D$.

5

For carrying out the coating process described on an industrial scale, it is advisable, for example, to use the process principle disclosed in DE-A 2909671 and that disclosed in DE-A 10051419.

This means that the supports to be coated are initially taken in
10 a preferably inclined (the angle of inclination is as a rule $\geq 0^\circ$
and $\leq 90^\circ$, generally $\geq 30^\circ$ and $\leq 90^\circ$; the angle of inclination is
the angle of the central axis of the rotating container relative
to the horizontal) rotating container (for example rotating pan
or coating drum). The rotating container passes the supports,
15 which are, for example, spherical or cylindrical, under two
metering apparatuses arranged successively a distance apart. The
first of the two metering apparatuses expediently corresponds to
a nozzle (for example an atomizer nozzle operated with compressed
air) through which the supports rolling in the rotating pan are
20 sprayed with the liquid binder and are moistened in a controlled
manner. The second metering apparatus is present outside the
atomization cone of the liquid binder sprayed in and serves for
feeding in the finely divided oxidic active material (for example
via a shaking conveyor or a powder screw). The spherical supports
25 moistened in a controlled manner take up the supplied active
material powder, which, owing to the rolling movement, becomes
compacted on the outer surface of the, for example, cylindrical
or spherical support to form a cohesive coat.

30 If required, the support provided with a base coat in this manner
passes through the spray nozzles again in the course of the
subsequent revolution, is moistened thereby in a controlled
manner in order to be able to take up a further coat of finely
divided oxidic active material in the course of the further
35 movement, etc. (intermediate drying is as a rule not necessary).
Finely divided oxidic active material and liquid binder are fed
in as a rule continuously and simultaneously.

The liquid binder can be removed after the end of the coating,
40 for example by the action of hot gases, such as N_2 or air. It is
noteworthy that the coating process described results in
completely satisfactory adhesion of the successive coats to one
another as well as of the base coat to the surface of the
support.

45

11

What is important for the coating method described above is that the moistening of the support surface to be coated is carried out in a controlled manner. In short, this means that the support surface is expediently moistened in such a way that, although it
5 has adsorbed liquid binder, no liquid phase as such appears visually on the support surface. If the support surface is too moist, the finely divided catalytically active oxide material agglomerates to form separate agglomerates instead of being attracted to the surface. Detailed information in this context
10 can be found in DE-A 2909671 and DE-A 10051419.

The abovementioned final removal of the liquid binder used can be carried out in a controlled manner, for example by evaporation and/or sublimation. In the simplest case, this can be effected by
15 the action of hot gases of corresponding temperature (frequently from 50 to 300°C, often 150°C). However, it is only possible to effect preliminary drying by means of the action of hot gases. The final drying can then be carried out, for example, in a drying oven of any desired type (for example a belt drier) or in
20 the reactor. The temperature acting should not be above the calcination temperature used for the preparation of the oxidic active material. Of course, the drying can also be carried out exclusively in a drying oven.

25 Regardless of the type and of the geometry of the support, the following can be used as binders for the coating process: water, monohydric alcohols, such as ethanol, methanol, propanol and butanol, polyhydric alcohols, such as ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol or glycerol, monobasic or
30 polybasic organic carboxylic acids, such as propionic acid, oxalic acid, malonic acid, glutaric acid or maleic acid, amino alcohols, such as ethanolamine or diethanolamine, and monofunctional or polyfunctional organic amides, such as formamide. Other advantageous binders are solutions consisting of
35 from 20 to 90% by weight of water and from 10 to 80% by weight of an organic compound which is dissolved in water and whose boiling point or sublimation temperature at atmospheric pressure (1 atm) is > 100°C, preferably > 150°C. Advantageously, the organic compound is selected from the above list of possible organic
40 binders. The organic fraction of the abovementioned aqueous binder solutions is preferably from 10 to 50, particularly preferably from 20 to 30, % by weight. Other suitable organic components are monosaccharides and oligosaccharides, such as glucose, fructose, sucrose or lactose, and polyethylene oxides
45 and polyacrylates.

12

What is important is that the preparation of coated catalysts suitable according to the invention can be carried out not only by application of the prepared, finely divided active oxide materials of the formula (I) to the moistened support surface.

5

Rather, instead of the active oxide material, a finely divided precursor material thereof can also be applied to the moistened support surface (using the same coating process and binder) and the calcination can be carried out after drying of the coated

10 support.

A suitable finely divided precursor material of this type is, for example, that material which is obtainable by first producing a very intimate, preferably finely divided, dry blend from the

15 sources of the elemental constituents of the desired active oxide material of the formula (I) (for example by spray-drying an aqueous suspension or solution of the sources) and subjecting this finely divided dry blend (if necessary after tableting with addition of from 0.5 to 2% by weight of finely divided graphite)
20 to a thermal treatment at from 150 to 350°C, preferably at from 250 to 350°C, under an oxidizing (oxygen-containing) atmosphere (e.g. under air) for a few hours and finally, if required, milling said dry blend.

25 After the coating of the supports with the precursor material, calcination is then effected, preferably under inert gas atmosphere (all other atmospheres are also suitable) at from 360 to 700°C or from 400 to 650°C or from 400 to 600°C.

30 Of course, the shaping of multimetal oxide active materials (I) which can be used according to the invention can also be carried out by extrusion and/or tableting of both finely divided multimetal oxide active material (I) and finely divided precursor material of a multimetal oxide active material (I).

35

Suitable geometries are spheres, solid cylinders and hollow cylinders (rings). The maximum dimension of the abovementioned geometries is as a rule from 1 to 10 mm. In the case of cylinders, their length is preferably from 2 to 10 mm and their
40 external diameter is preferably from 4 to 10 mm. In the case of rings, the wall thickness is moreover usually from 1 to 4 mm.

Annular unsupported catalysts suitable according to the invention can also have a length of from 3 to 6 mm, an external diameter of from 4 to 8 mm and a wall thickness of from 1 to 2 mm. However,

45 an unsupported catalyst ring may also have a geometry of

13

7 mm x 3 mm x 4 mm or of 5 mm x 3 mm x 2 mm (external diameter x length x internal diameter).

Of course, all those geometries of DE-A 10101695 are also
5 suitable for the geometry of the multimetal oxide active materials (I) to be used for the novel process.

It is important according to the invention that the multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention
10 have an X-ray diffraction pattern (in this document, always based on Cu-K α radiation) which includes reflections h, i and k, whose peaks are at the diffraction angles (2 θ) 22.2 ± 0.45 (h), 27.3 ± 0.45 (i) and 28.2 ± 0.45 (k),

15 - the reflection h having the strongest intensity within the X-ray diffraction pattern and having a half-width of not more than 0.5° ,

- the intensity P_i of the reflection i and the intensity P_k of
20 the reflection k fulfilling the relationship $0.65 \leq R \leq 0.85$, where R is the intensity ratio defined by the formula

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

25 and

- the half-width of the reflection i and that of the reflection k are each $\leq 1^\circ$.

30 The definition of the intensity of a reflection in the X-ray diffraction pattern is based in this document on the definition set out in DE-A 19835247 and that set out in DE-A 10051419 and DE-A 10046672.

35 This means that if A^1 is the peak of a reflection 1 and B^1 is the nearest pronounced minimum (minima having shoulders are not taken into account) to the left of the peak A^1 , in the line of the X-ray diffraction pattern when viewed along the intensity axis perpendicular to the 2 θ axis, and B^2 is in a corresponding manner
40 the nearest pronounced minimum to the right of the peak A^1 and C^1 is the point at which a straight line drawn from the peak A^1 perpendicular to the 2 θ axis intersects a straight line connecting the points B^1 and B^2 , then the intensity of the reflection 1 is the length of the linear segment A^1C^1 which extends from the peak
45 A^1 to the point C^1 . The expression minimum means a point at which the slope of a tangent to the curve in a base region of the reflection 1 changes from a negative value to a positive value,

14

or a point at which the slope tends to zero, the coordinates of the 2θ axis and of the intensity axis being used for specifying the slope.

- 5 In this document, the half-width is correspondingly the length of the linear segment between the two intersection points H^1 and H^2 if a line parallel to the 2θ axis is drawn in the middle of the linear segment A^1C^1 , where H^1 and H^2 are in each case the first intersection point of this parallel line with the above-defined
10 line of the X-ray diffraction pattern to the left and right of A^1 .

An exemplary procedure for determining half-width and intensity is also shown in figure 6 in DE-A 10046672.

- 15 In addition to the reflections h, i and k, the X-ray diffraction pattern of multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention advantageously also contains, as a rule, further reflections whose peaks are at the following diffraction angles (2θ):

20

$$9.0 \pm 0.4^\circ \text{ (l),}$$

$$6.7 \pm 0.4^\circ \text{ (o) and}$$

25

$$7.9 \pm 0.4^\circ \text{ (p).}$$

- It is advantageous if the X-ray diffraction pattern of the catalytically active oxide materials of the formula (I) additionally contains a reflection whose peak is at the following
30 diffraction angle (2θ):

$$45.2 \pm 0.4^\circ \text{ (q).}$$

- Frequently, the X-ray diffraction pattern of multimetal oxide
35 active materials (I) also contains the reflections $29.2 \pm 0.4^\circ$ (m) and $35.4 \pm 0.4^\circ$ (n).

- If the catalytically active oxide material of the formula (I) contains the k-phase, its X-ray diffraction pattern generally
40 also contains reflections whose peaks are at the following diffraction angles (2θ):

$$36.2 \pm 0.4^\circ \text{ and}$$

45

$$50.0 \pm 0.4^\circ.$$

15

If the reflection h is assigned the intensity 100, it is advantageous according to the invention if the reflections i, l, m, n, o, p and q have the following intensities on the same intensity scale:

5

i: from 5 to 95, frequently from 5 to 80, in some cases from 10 to 60;

l: from 1 to 30;

10

m: from 1 to 40;

n: from 1 to 40;

15

o: from 1 to 30;

p: from 1 to 30 and

q: from 5 to 60.

20

If the X-ray diffraction pattern contains reflections from among the abovementioned additional reflections, the half-width thereof is as a rule $\leq 1^\circ$.

- 25 All data in this document which relate to an X-ray diffraction pattern are based on an X-ray diffraction pattern produced using Cu-K α radiation (Siemens diffractometer Theta-Theta D-5000, tube voltage: 40 kV, tube current: 40 mA, aperture V20 (variable), collimator aperture V20 (variable), secondary monochromator aperture (0.1 mm), detector aperture (0.6 mm), measuring interval (2 θ): 0.02°, measuring time per step: 2.4 s, detector: scintillation counter).

The specific surface area of multimetal oxide active materials

- 35 (I) to be used according to the invention is often from 1 to 30 m²/g (BET surface area, nitrogen).

Otherwise, the novel process can be carried out as described in JP-A 7-53448.

40

This means that a single reaction zone is sufficient for carrying out the novel process. In this reaction zone, exclusively multimetal oxide active materials of the formula (I), i.e. multimetal oxide active materials of a single type, are present

- 45 as catalytically active materials.

16

This is unusual since heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to acrylic acid takes place very generally in two successive steps. In the first step, propene is usually substantially oxidized to acrolein and, in the second step,
5 acrolein formed in the first step is usually oxidized to acrylic acid.

Conventional processes for heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to acrylic acid therefore usually use a
10 specific catalyst type tailored to the oxidation step for each of the two abovementioned oxidation steps.

This means that the conventional processes for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to
15 acrylic acid operate with two reaction zones, in contrast to the novel process.

In the novel process, only one or more than one multimetal oxide active material having the stoichiometry I can of course be
20 present in the one reaction zone A. Of course, the catalysts to be employed according to the invention can be diluted with the inert material as also recommended as support material in this document.

25 In the novel process, only one heating medium temperature or a heating medium temperature changing along the reaction zone A may prevail along the one reaction zone A for heating the reaction zone A. This temperature change may be increasing or decreasing.

30 If the novel process is carried out in the form of a fixed-bed oxidation, it is expediently carried out in a tube-bundle reactor whose catalyst tubes are loaded with the catalyst. Usually, a liquid, as a rule a salt bath, is passed around the catalyst tube as a heating medium.

35 A plurality of temperature zones along the reaction zone A can then be realized in a simple manner by passing more than one salt bath around the catalyst tubes in sections along the catalyst tube.

40 Considered over the reactor, the reaction gas mixture is fed in the catalyst tubes either cocurrently or countercurrently to the salt bath. The salt bath itself can flow parallel to the catalyst tubes. However, a transverse flow can of course also be
45 superposed on this parallel flow. In general, the salt bath can also flow in a meandering manner around the catalyst tube, which

17

meandering flow, considered over the reactor, is cocurrent or countercurrent to the reaction gas mixture.

In the novel process, the reaction temperature along the entire
5 reaction zone A may be from 200 to 500°C. Usually, it is from 250 to 450°C. Preferably, the reaction temperature is from 330 to 420°C, particularly preferably from 350 to 400°C.

In the novel process, the operating pressure may be either 1 atm,
10 less than 1 atm or more than 1 atm. According to the invention, typical operating pressures are from 1.5 to 10, frequently from 1.5 to 4, bar

The propene to be used for the novel process does not have to
15 meet any particularly high requirements with respect to its purity.

For example, propene (also referred to as crude propene) of the
two specifications below can be used completely without problems
20 as propene for the novel process, as for all one- or two-stage processes for the heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to acrolein and/or acrylic acid very generally:

a) Polymer-grade propylene:

25	≥ 99.6% by weight	Propene,
	≤ 0.4% by weight	Propane,
	≤ 300 ppm by weight	Ethane and/or methane,
	≤ 5 ppm by weight	C ₄ -hydrocarbons,
30	≤ 1 ppm by weight	Acetylene,
	≤ 7 ppm by weight	Ethylene,
	≤ 5 ppm by weight	Water,
	≤ 2 ppm by weight	O ₂ ,
35	≤ 2 ppm by weight	Sulfur-containing compounds (calculated as sulfur),
	≤ 1 ppm by weight	Chlorine-containing compounds (calculated as chlorine),
	≤ 5 ppm by weight	CO ₂ ,
40	≤ 5 ppm by weight	CO,
	≤ 10 ppm by weight	Cyclopropane,
	≤ 5 ppm by weight	Propadiene and/or propyne,
	≤ 10 ppm by weight	C ₂₅ -hydrocarbons and
45	≤ 10 ppm by weight	Carbonyl-containing compounds (calculated as Ni(CO) ₄).

b) Chemical-grade propylene:

5	≥ 94% by weight	Propene,
	≤ 6% by weight	Propane,
	≤ 0.2% by weight	Methane and/or ethane,
	≤ 5 ppm by weight	Ethylene,
	≤ 1 ppm by weight	Acetylene,
10	≤ 20 ppm by weight	Propadiene and/or propyne,
	≤ 100 ppm by weight	Cyclopropane,
	≤ 50 ppm by weight	Butene,
	≤ 50 ppm by weight	Butadiene,
	≤ 200 ppm by weight	C ₄ -hydrocarbons,
15	≤ 10 ppm by weight	C _{≥5} -hydrocarbons,
	≤ 2 ppm by weight	Sulfur-containing compounds (calculated as sulfur),
	≤ 0.1 ppm by weight	Sulfides (calculated as H ₂ S),
	≤ 1 ppm by weight	Chlorine-containing compounds (calculated as chlorine),
20	≤ 0.1 ppm by weight	Chlorides (calculated as Cl [⊖]) and
	≤ 30 ppm by weight	Water.

Of course, all abovementioned possible impurities of the propene
 25 can however each also be present in from two to ten times the
 stated individual amount in the crude propene without adversely
 affecting the usability of the crude propene for the novel
 process or for the known processes for the one- or two-stage
 heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to
 30 acrolein and/or acrylic acid very generally.

This is true particularly when the saturated hydrocarbons, the
 steam, the oxides of carbon or the molecular oxygen are in any
 case compounds which participate in the reaction in the
 35 abovementioned processes either as inert diluent gases or as
 reactants in large amounts. Usually, the crude propene as such is
 used as a mixture with recycle gas, air and/or molecular oxygen
 and/or dilute air and/or inert gas for the novel process and all
 other processes for the heterogeneously catalyzed gas-phase
 40 oxidation of propene to acrolein and/or acrylic acid.

However, another suitable propene source for the novel process is
 propene which is formed as a byproduct in a process differing
 from the novel process. This propene may be accompanied by other
 45 impurities which essentially present no problems in the novel
 process.

19

Both pure oxygen and air or air enriched with oxygen or depleted in oxygen may be used as an oxygen source for the novel process.

In addition to molecular oxygen and propene, a reaction gas
5 starting mixture to be used for the novel process usually also contains at least one diluent gas. Nitrogen, oxides of carbon, noble gases and lower hydrocarbons, such as methane, ethane and propane, are suitable as such a diluent gas. Frequently, steam is also used as a diluent gas. Mixtures of abovementioned gases
10 often form the diluent gas for the novel process.

It is advantageous according to the invention if the novel heterogeneously catalyzed oxidation of the propene is carried out in the presence of propane.

15 Typically, the reaction gas starting mixture for the novel process has the following composition (molar ratios):

Propene : oxygen : H_2O : other diluent gases
20 = 1 : (0.1 - 10) : (0 - 70) : (0 - 20).

Preferably, the abovementioned ratio is 1 : (1 - 5) : (1 - 40) : (0 - 10).

25 If propane is used as the diluent gas, some of it may likewise be oxidized to acrylic acid in the novel process.

It is advantageous according to the invention if the reaction gas starting mixture contains molecular nitrogen, CO, CO_2 , steam and
30 propane as diluent gas.

The molar propane : propene ratio in the novel process may assume the following values: from 0 to 15, frequently from 0 to 10, often from 0 to 5, expediently from 0.01 to 3.

35 In the novel process, the catalyst space velocity with respect to propene may be, for example, from 80 to 250 l(S.T.P.)/l.h. The space velocity with respect to reaction gas starting mixture is frequently from 3 000 to 15 000, often from 1 000 to 10 000,
40 l(S.T.P.)/l.h.

Of course, a product gas mixture which does not consist exclusively of acrylic acid is obtained in the novel process.

Rather, in addition to unconverted propene, the product gas
45 mixture contains secondary components, such as propane, acrolein,

20

CO₂, CO, H₂O, acetic acid, propionic acid, etc., from which the acrylic acid has to be separated.

This can be effected as generally known from the heterogeneously catalyzed two-stage gas-phase oxidation (carried out in two reaction zones) of propene to acrylic acid.

This means that the acrylic acid present can be taken up from the product gas mixture by absorption with water or by absorption with a high-boiling inert hydrophobic organic solvent (for example a mixture of diphenyl ether and diphenyl, which, if required, may also contain additives, such as dimethyl phthalate). The resulting mixture of absorbent and acrylic acid can then be worked up in a manner known per se by rectification, extraction and/or crystallization to give pure acrylic acid. Alternatively, the basic separation of the acrylic acid from the product gas mixture can also be effected by fractional condensation, as described, for example, in DE-A 19 924 532.

The resulting aqueous acrylic acid condensate can then be further purified, for example by fractional crystallization (e.g. suspension crystallization and/or layer crystallization).

The residual gas mixture remaining in the basic isolation of acrylic acid contains in particular unconverted propene. This can be separated from the residual gas mixture, for example, by fractional rectification under pressure and then recycled to the novel gas-phase oxidation. However, it is more advantageous to bring the residual gas into contact with a hydrophobic organic solvent which is preferably capable of absorbing the propene (for example by passing said solvent through) in an extraction apparatus.

The absorbed propene can be liberated again by subsequent desorption and/or stripping with air and can be recycled to the novel process. In this way, economical total propene conversions can be achieved. If propene is oxidized in the presence of propane, propene and propane are preferably separated off together and recycled.

A noteworthy feature of the novel process is that it permits both high propene conversions and high selectivities in the acrylic acid formation in only one reaction zone with a single pass of the reaction gas mixture.

21

The multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention can of course also be employed in the novel process in a form diluted with finely divided, for example colloidal, materials, such as silica, titanium dioxide, alumina, zirconium
5 oxide or niobium oxide.

The dilution mass ratio may be up to 9 (diluent) : 1 (active material), i.e. possible dilution mass ratios are, for example, 6 (diluent) : 1 (active material) and 3 (diluent) : 1 (active
10 material). The diluent may be incorporated before and/or after the calcination. If the incorporation is effected before the calcination, the diluent must be chosen so that it is substantially retained as such during the calcination. This is generally true, for example, in the case of oxides calcined at
15 correspondingly high temperatures.

The multimetal oxide active materials (I) to be used according to the invention are also suitable for the gas-phase catalytic oxidation of acrolein and of propane to acrylic acid and of
20 methacrolein and other C₄ precursors, e.g. n-butane or isobutane, to methacrylic acid. They are of course also suitable for the gas-phase catalytic ammoxidation of propene and/or propane to acrylonitrile. The catalysts consumed in the novel process can be regenerated several times by loading with oxygen-containing
25 gases, e.g. air or air depleted in oxygen or enriched with oxygen, to which steam may also have been added, at temperatures \leq reaction temperature.

Examples

30

A) Preparation of catalysts

a) According to the invention

- 35 1. 706.2 g of ammonium heptamolybdate hydrate having an MoO₃ content of 81.53% by weight (ideal composition: (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, from Starck) were dissolved, while stirring, in 6 000 ml of water which was at 80°C. First
40 141.0 g of ammonium metavanadate (V₂O₅ content of 77.4% by weight, ideal composition: NH₄VO₃, from G. f. E. Nürnberg) and then 211.28 g of telluric acid (99% by weight of H₆TeO₆, from Fluka) were added in succession, with further stirring, to the resulting clear colorless solution while maintaining the 80°C. A solution A was obtained. The solution A was allowed
45 to cool to 30°C. An aqueous niobium oxalate solution, consisting of 221.28 g of niobium oxalate (from H.C. Starck, DE-Goslar, Nb content = 20.1% by weight) and 2 000 ml of

22

water at 30°C, was added to the clear, red solution A cooled to 30°C, with further stirring and while maintaining the 30°C.

- 5 The mixture obtained was dried in a spray drier (apparatus from Niro, DE, $T_{in} = 350^{\circ}\text{C}$, $T_{out} = 105^{\circ}\text{C}$). 150 g of the resulting solids were heated from 25°C to 275°C at a heating rate of 5°C/min under air (10 l/h) in a rotary sphere oven according to figure 1 (quartz glass sphere having an internal
- 10 volume of 1 liter; 1 = oven housing, 2 = rotating flask, 3 = heated space, 4 = nitrogen/air stream). Immediately thereafter, heating was effected from 275°C to 650°C at a heating rate of 2°C/min under a molecular nitrogen stream (10 l(S.T.P.)/h) and the solid was kept at this temperature
- 15 under the nitrogen stream for 6 hours. It was then cooled to 25°C by leaving it to stand, while maintaining the nitrogen stream. A black calcination product was obtained.
- 20 230 g of black calcination product thus produced were added to 2 300 g of a 20% strength by weight aqueous HNO_3 (nitric acid). The resulting aqueous suspension was stirred at 70°C for 7 hours. It was then cooled to 25°C. The solid present in the black suspension was separated from the aqueous phase by filtration, washed nitrate-free with water and then dried
- 25 overnight in a through-circulation drying oven at 120°C. Of the 230 g used, 181.4 g (= 78.7% by weight) of solid a) remained after the treatment described above.
- 30 85 g of the solid a) obtained were introduced, together with 150 ml of water, into a milling apparatus comprising ZrO_2 (consisting of a 500 ml ZrO_2 beaker and 200 ml of ZrO_2 grinding media having an external diameter of 2 mm) and milled in a PM 4000 high-speed planetary mill from Retsch, 42759 Haan, Germany, at a speed of 300 revolutions per minute
- 35 for 30 minutes. The resulting content of the milling beaker was separated from the ZrO_2 grinding media by means of a sieve. The solids content of the suspension obtained was separated off by means of filtration (in a paper filter) and then dried overnight at 120°C in through-circulation drying
- 40 oven. The chemical composition of the resulting powder (particle size ≤ 0.12 mm) was $\text{Mo}_1\text{V}_{0.15}\text{Te}_{0.09}\text{Nb}_{0.16}\text{O}_x$. The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 2 ($R = 0.76$). It shows exclusively i-phase. 75 g of the resulting powder were applied to 162 g of spherical supports having a
- 45 diameter of 2.2 - 3.2 mm ($R_z = 45$ μm , support material = steatite from Ceramtec, Germany, total pore volume of the support $\leq 1\%$ by volume, based on the total support volume).

23

For this purpose, the support was initially taken in a coating drum having an internal volume of 2 l (angle of inclination of the central axis of the drum relative to the horizontal = 30°). The drum was rotated at 25 revolutions per minute. About 30 ml of a mixture of glycerol and water (glycerol : water weight ratio = 1:3) was sprayed onto the support over 60 minutes via an atomizer nozzle operated with 300 l(S.T.P.)/h compressed air. The nozzle was installed in such a way that the spray cone wet the supports conveyed in the drum by metal driver plates to the uppermost point of the inclined drum, in the upper half of the rolling path. The finely divided active material powder was introduced into the drum via a powder screw, the point of addition of the powder being inside the rolling path or below the spray cone. By periodic repetition of wetting and powder metering, the support provided with a base coat itself became the support in the subsequent period.

After the end of the coating, the coated support was dried for 16 hours at 120°C in a through-circulation drying oven (from Binder, Germany, internal volume 53 l). Glycerol was removed by a subsequent 2-hour heat treatment at 150°C under air. A coated catalyst S_a to be used according to the invention was obtained.

25

b) According to the invention

A solid a) was prepared as under a). 85 g of the solid a) obtained were milled as in a). Instead of 150 ml of water, however, 150 ml of a 7.5% strength by weight aqueous HNO₃ solution were used. After the separation of the ZrO₂ grinding media over a sieve, the solids content of the suspension obtained was separated off by means of filtration (paper filter), washed nitrate-free with water and then dried overnight at 120°C in a through-circulation drying oven. The chemical composition of the resulting powder (particle size ≤ 0.12 mm) was Mo₁V_{0.15}Te_{0.088}Nb_{0.16}O_x. The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 3 (R = 0.74). It shows exclusively i-phase. A coated catalyst S_b to be used according to the invention was prepared as in a) using 75 g of the resulting powder.

c) Comparison

1 287.25 g of ammonium metavanadate (V₂O₅ content of 77.4% by weight, ideal composition: NH₄VO₃, from G. f. E. Nürnberg) were dissolved in 44.6 l of water in a stainless steel

24

container at 80°C. The resulting clear yellowish solution was cooled to 60°C. Thereafter, 1 683.75 g of telluric acid (99% by weight of H_6TeO_6 , from Fluka) and 5 868.0 g of ammonium heptamolybdate hydrate having a MoO content of 81.53% by weight (ideal composition: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, from Starck) were added in succession to this solution while maintaining the 60°C and with stirring. The resulting deep red solution A was cooled to 30°C. Separately therefrom, 1 559.0 g of ammonium niobium oxalate (21.1% by weight of Nb from Starck/Goslar) were dissolved in 8.3 l of water at 60°C in a second stainless steel container. The resulting solution B to 30°C. The solutions A and B were combined at 30°C, the solution B being stirred into the solution A. The addition was effected over a period of 3 minutes. An orange-red suspension formed. This suspension was then spray-dried (spray tower from Nipolosa; the temperature of the receiver was kept at 30°C, $T_{\text{in}} = 240^\circ\text{C}$, $T_{\text{out}} = 110^\circ\text{C}$; duration of drying: 1.5 hours). The resulting spray-dried powder was likewise orange. After admixing 2%, based on the weight of the powder, of finely divided graphite (from Timcal, Switzerland), the powder was tableted to give rings having the geometry 16 mm x 8 mm x 2.5 mm (external diameter x internal diameter x height), and the resulting lateral compressive strength was 11 N. 100 g of these rings were calcined in a rotary sphere oven according to figure 1. For this purpose, first heating was effected linearly from 25°C to 275°C in the course of 35 minutes under an air stream of 50 l(S.T.P.)/h and this temperature was maintained for 1 hour while maintaining the air stream. Thereafter, the air stream was replaced by a nitrogen stream of 50 l(S.T.P.)/h and heating was effected linearly from 275°C to 600°C in the course of 25 minutes. This temperature and the nitrogen stream were maintained for 2 hours. Finally, cooling was effected to 25°C by leaving to stand while maintaining the nitrogen stream. The calcined material was then milled in a Retsch mill (centrifugal mill, type ZM 100, from Retsch, Germany) (particle size ≤ 0.12 mm). A black powder having the chemical composition $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.33}\text{Te}_{0.15}\text{Nb}_{0.11}\text{O}_x$ resulted. The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 4 (R = 0.35). It shows a mixture of i-phase and k-phase. The i-phase fraction is 65% by weight. A comparative coated catalyst S_c was prepared as in a) using 75 g of the powder.

25

d) Comparison

128.0 g of ammonium metavanadate (V_2O_5 content of 77.4% by weight, ideal composition: NH_4VO_3 , from G. f. E. Nürnberg) were dissolved in 2 925 ml of water in a stainless steel container at 80°C. The resulting yellowish clear solution was cooled to 60°C. Thereafter, 304.5 g of telluric acid (99% by weight of H_6TeO_6 , from Fluka) and 585.0 g of ammonium heptamolybdate (81.53% by weight of MoO_3 , from Starck, ideal composition: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) were added in succession to this solution while maintaining the 60°C and with stirring. The resulting deep red solution A was cooled to 30°C. Separately therefrom, 69.6 g of niobic acid (Nb content 48.6% by weight, from Starck), together with 343.5 g of oxalic acid dihydrate, were dissolved in 750 ml of water at 60°C in a second stainless steel container. The resulting solution B was cooled to 30°C. The solutions A and B were combined at 30°C, the solution B being stirred into the solution A. The addition was effected over a period of 3 minutes. An orange-red suspension formed. This suspension was then spray-dried (spray tower from Nipolosa; the temperature of the receiver was kept at 30°C, $T_{in} = 330^\circ C$, $T_{out} = 110^\circ C$; duration of drying: 2 h). The resulting spray-dried material was a homogeneous powder having an olive-green color.

100 g of the spray-dried powder were calcined in a rotary sphere oven according to figure 1. For this purpose, first heating was effected linearly from 25°C to 275°C in the course of 27.5 minutes under an air stream of 50 l(S.T.P.)/h and this temperature was maintained for 1 hour while maintaining the air stream. Thereafter, the air stream was replaced by a nitrogen stream of 50 l(S.T.P.)/h and heating was effected linearly for from 275°C to 600°C in the course of 32.5 minutes. This temperature and the nitrogen stream were maintained for 2 hours. Finally, cooling to 25°C was effected by leaving to stand while maintaining the nitrogen stream. The calcined material was then milled in a Retsch mill (centrifugal mill, type ZM 100, from Retsch, Germany) (particle size ≤ 0.12 mm). A black powder having the chemical composition $Mo_{1.0}V_{0.33}Te_{0.41}Nb_{0.11}O_x$ resulted. The associated X-ray diffraction pattern is shown in figure 5 ($R = 0$). It shows substantially pure k-phase. A comparative coated catalyst S_d was prepared as in a) using 75 g of the powder.

26

B) Testing of the catalysts

- a) A V2A stainless steel reaction tube (length = 120 cm, external diameter = 21 mm, internal diameter = 15 mm) was loaded in each case with the coated catalysts from A). The loading length was chosen as 70 cm. A 30 cm long preliminary bed of steatite balls (diameter: 2.2-3.2 mm, from Ceramtec), which may also be dispensed with, served for warming up the reaction gas starting mixture. The reaction tube after the catalyst zone was finally filled with the same steatite balls (this may also be dispensed with). The reaction tube was heated over its entire length by means of a salt bath at 370°C flowing around it. The reaction gas starting mixture used was a mixture of 5% by volume of propene, 9.5% by volume of oxygen and 85.5% by volume of nitrogen. The loading of the reaction tube with reaction gas starting mixture was 100 l(S.T.P.)/h in all cases. In the product gas stream, the selectivity S of the acrylic acid formation in the case of a single pass through the reaction tube was determined by gas chromatographic analysis. Table 1 below shows the propene conversions (C) and the selectivity S of the acrylic acid formation, obtained using the various coated catalysts.

Table 1

Coated catalyst	C [mol %]	S [mol %]
S _a	78.3	66.2
S _b	75.5	62.6
S _d	25	68

Omission of the inert beds does not impair the results.

- b) 35 g of various coated catalysts from A) were installed in a tubular reactor (length 140 cm, internal diameter 8.5 mm, external diameter 60 mm, catalyst bed length 52 cm; additionally, for warming up the reaction gas starting mixture, 30 cm long preliminary bed of steatite balls from Ceramtec (2.2-3.2 mm diameter); furthermore, the reaction tube was finally filled with the same steatite beads after the catalyst zone) which was heated by electrical heating mats. At a mat temperature of 350°C, a residence time (based on catalyst bed) of 2.4 s and a pressure of 2 bar absolute, the results listed in table 2 were obtained using a feed (reaction gas starting mixture) having the molar composition propene:air:water = 3.3:50:46.7, depending on the coated catalyst used.

27

Table 2

	Coated catalyst	C [mol %]	S [mol %]
	S _a	97	71
5	S _c	69	71
	S _d	25	72

When a feed having the molar composition
propane:propene:air:water - 0.5:0.5:15:14 was used, C with S_a was
10 57 mol % and the S obtained was 71 mol %.

15

20

25

30

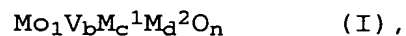
35

40

45

We claim:-

1. A process for the preparation of acrylic acid by
5 heterogenously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen over at least one multimetal oxide active material present in a reaction zone A and having the stoichiometry I



10

where

- M¹ is Te and/or Sb,
M² is at least one of the elements from the group consisting
15 of Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si and In,
b is from 0.01 to 1,
c is from > 0 to 1,
d is from > 0 to 1 and
20 n is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (I),

wherein the X-ray diffraction pattern of the at least one multimetal oxide active material (I) has reflections h, i and
25 k whose peaks are at the diffraction angles (2θ) 22.2 ± 0.4° (h), 27.3 ± 0.4° (i) and 28.2 ± 0.4° (k),

- the reflection h being the one with the strongest intensity within the X-ray diffraction pattern and having
30 a half-width of not more than 0.5°,
- the intensity P_i of the reflection i and the intensity P_k of the reflection k fulfilling the relationship 0.65 ≤ R ≤ 0.85, where R is the intensity ratio defined by the
35 formula

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

and

40

- the half-width of the reflection i and that of the reflection k are each ≤ 1°.

29

2. A process as claimed in claim 1, wherein $0.67 \leq R \leq 0.75$.

3. A process as claimed in claim 1, wherein R is from 0.70 to 0.75.

5

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein M^1 is Te.

10

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein M^2 is Nb.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein b is from 0.1 to 0.6.

15 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein c is from 0.05 to 0.4.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein d is from 0.1 to 0.6.

20

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the X-ray diffraction pattern has no reflection with the peak position $2\theta = 50.0 \pm 0.3^\circ$.

25 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the propene is oxidized in the presence of propane.

30

35

40

45

Preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen in a reaction zone

5

Abstract

In a process for the preparation of acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene with molecular oxygen in a reaction zone, the catalytically active material is a multimetal oxide which contains the elements Mo, V, Te and/or Sb and has a specific structure.

15

20

25

30

35

40

45

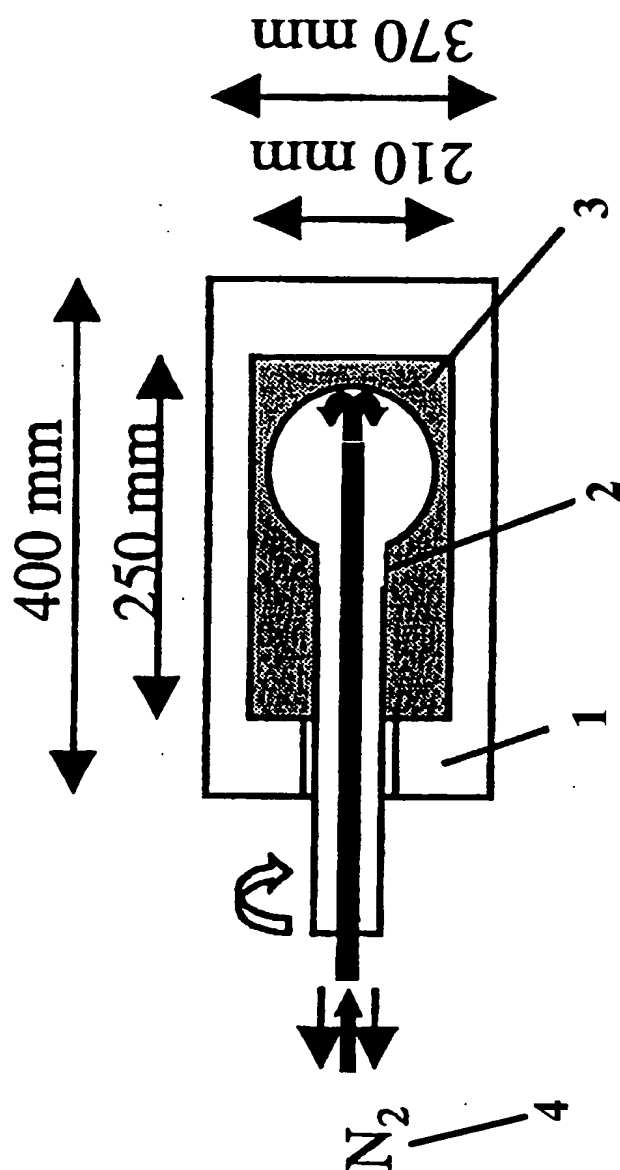


Fig. 1

Fig. 2

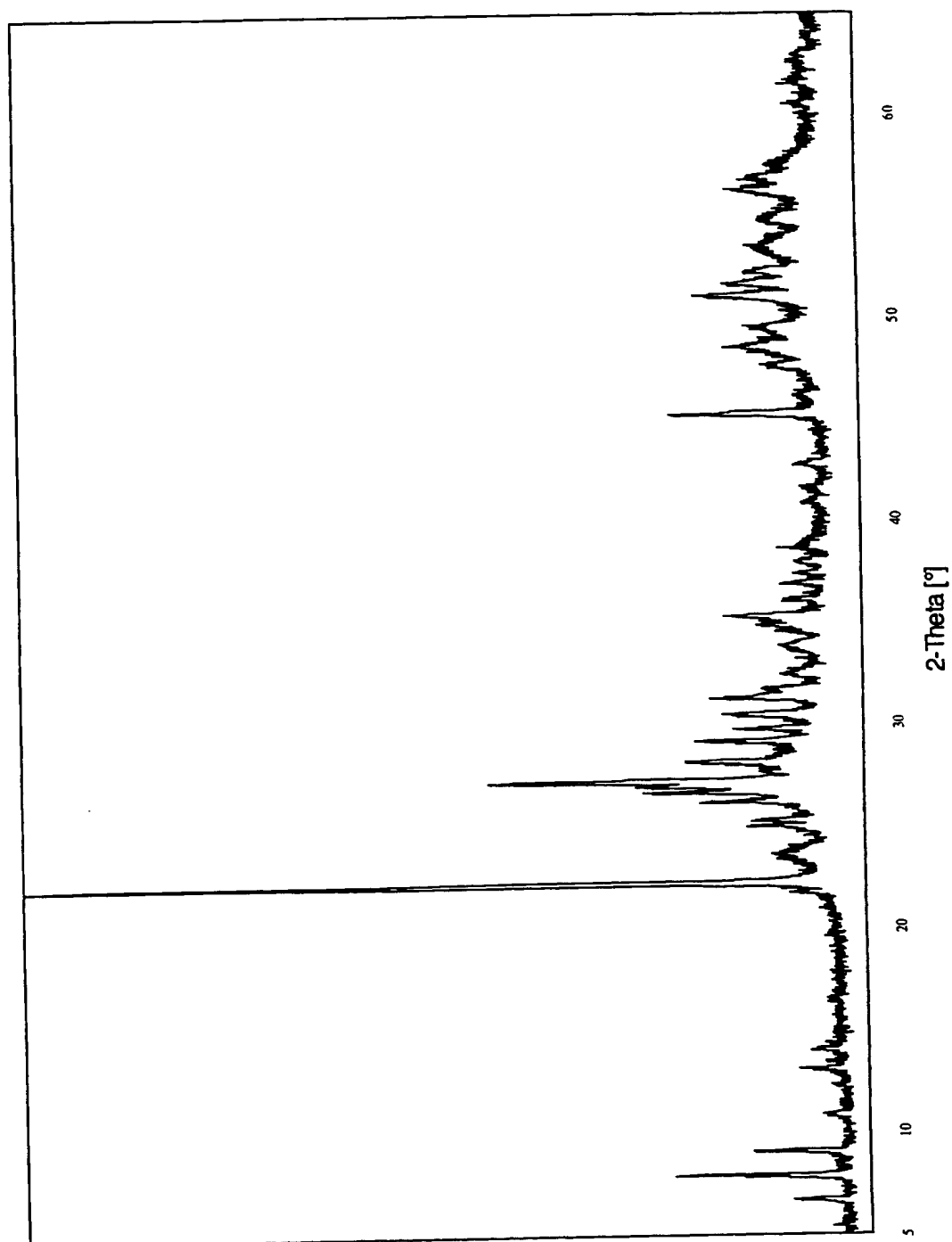


Fig. 3

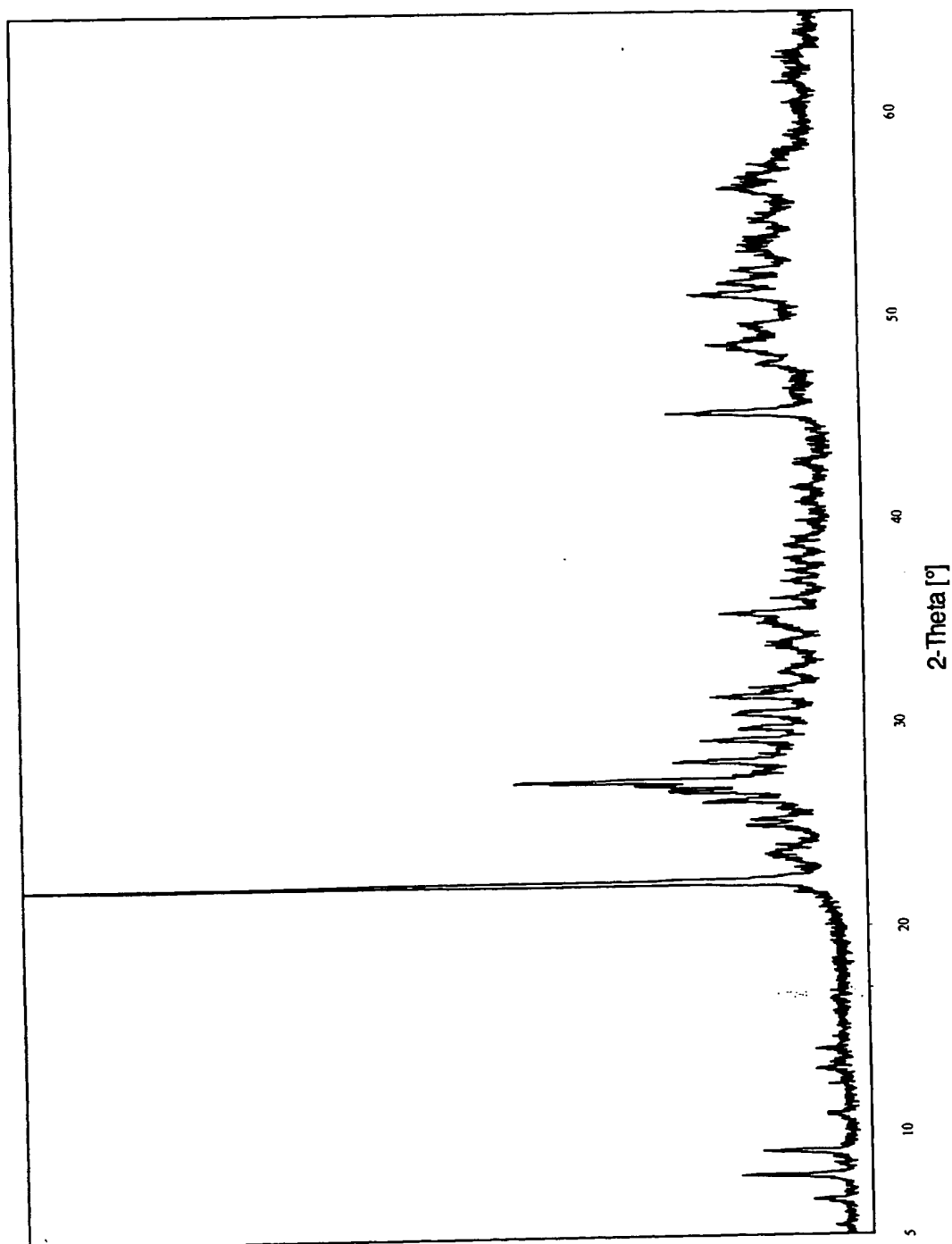


Fig. 4

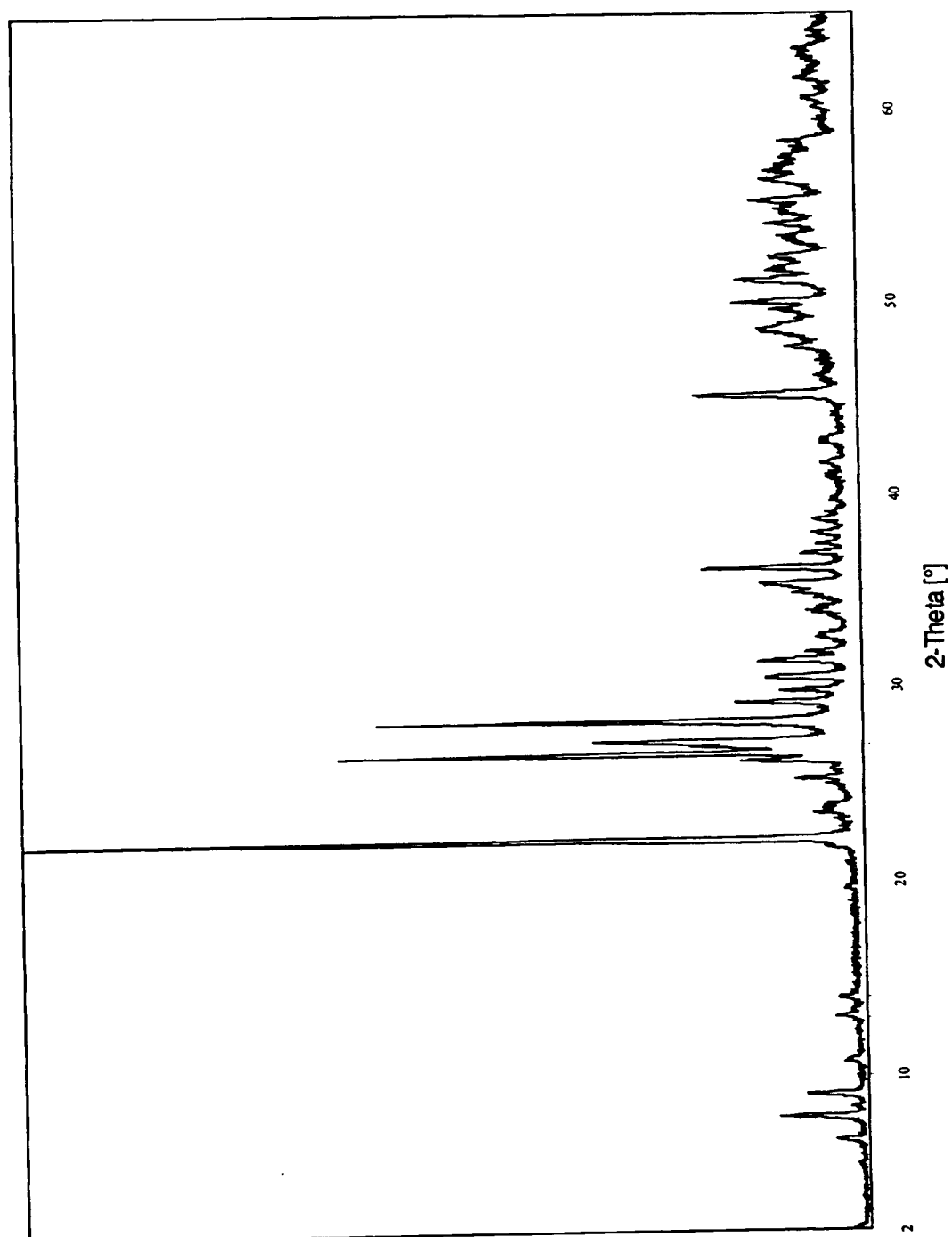


Fig. 5

